

Türkiye Piyasasında Satışa Sunulan Patates Cipslerinde 3-MCPD Esterleri ve Glisidil Esterleri Miktarları

Begüm Önal ✉, Onur Özdicikierler, Fahri Yemişçioğlu

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir

Geliş Tarihi (Received): 20.07.2016, Kabul Tarihi (Accepted): 18.08.2016

✉ *Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): begum.onal@gmail.com (B. Önal)*

☎ 0 232 311 30 04 📠 0 232 342 75 92

ÖZ

3-Kloropropan 1,2-diol (3-MCPD) maddesi gıda kaynaklı bulaşanlardır. 3-MCPD, Avrupa Komisyonu'nun Gıda Bilimsel Komitesi tarafından genotoksik karsinojen olarak belirlenmiş ve İngiltere Gıda Danışma Komitesi tarafından gıda ve gıda maddelerinde minimum düzeylere indirilmesi önerilen proses tabanlı bulaşan olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmanın amacı, piyasadaki elde edilen ve farklı markalardan alınan patates cipslerinin 3-MCPD esterleri ve glisidil esterlerinin miktarlarının belirlenmesidir. Patates cipslerinde bulunan 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarları üzerine üretim yönteminin (markanın) ve kızartma amacıyla kullanılan yağ tipinin etkisi istatistiksel olarak incelenmiştir. Ayrıca ortalama vücut ağırlığına sahip bir bireyin, saptanan miktarlarda 3-MCPD esteri içeren patates cipsi tüketim sınırları ve tolere edilebilir günlük alım miktarları üzerinden hesaplanmıştır. Patates cipslerinin toplam 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarlarının belirlenmesi için DGF C VI 18(10) standart yöntemi kullanılmıştır. En yüksek 3-MCPD esterleri miktarı 2.97 mg/kg olarak B2 markasında (Örnekleme 1) bulunmuştur. Ayrıca en yüksek glisidil esterleri miktarı B2 markasında (Örnekleme 2) 6.01 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 3-MCPD esterleri, Glisidil esterleri, Patates cipsi, Proses bulaşanı

3-MCPD and Glycidyl Esters in Potato Chips Sold in Turkey

ABSTRACT

3-Chloropropane 1,2-diol (3-MCPD) is a food-based contaminant. 3-MCPD is declared as a genotoxic carcinogen formed in foods by the Scientific Committee on Food of the European Commission and the UK Food Advisory Committee has recommended reducing its level to minimum in foods. The objective of this study is to determine 3-MCPD esters and glycidyl esters contents of commercially available potato chips sold in Turkey. For this purpose, various brands of potato chips were obtained from local markets. The effects of production method (brands) and frying oil were investigated statistically based on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in various brands of potato chips. Moreover, maximum consumption for potato chips was calculated based on tolerable daily intake of 3-MCPD esters for individuals of average body weight. DGF C V 18 (10) standard method was used for determination of 3-MCPD esters and glycidyl esters in potato chips. Maximum value for 3-MCPD esters was 2.97 mg/kg in B2 brand (Sample Block 2). Also, the highest amount of glycidyl esters was determined as 6.01 mg/kg in B2 brand (Sample Block 2).

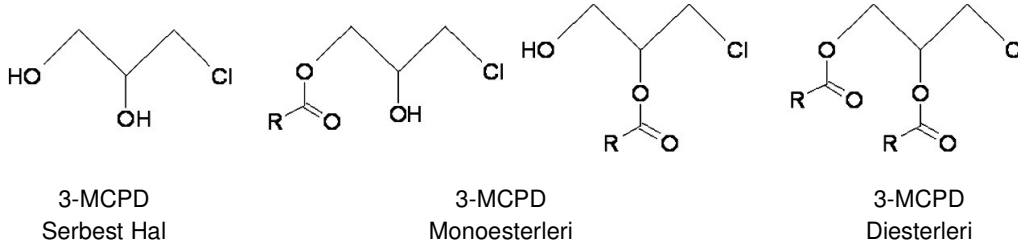
Keywords: 3-MCPD esters, Glycidyl esters, Potato chips, Process contaminant

GİRİŞ

3-Kloropropan 1,2- diol (3-MCPD) maddesi, kloropropan gruplarının arasında en yaygın olarak bilinen gıda kaynaklı bulaşanlardandır [1, 2]. 3-MCPD, Avrupa Komisyonunun Gıda Bilimsel Komitesi tarafından genotoksik karsinojen olarak tanımlanan ve İngiltere Gıda Danışma Komitesi tarafından gıda ve gıda maddelerinde minimum düzeylere indirilmesi önerilen proses tabanlı bulaşan olarak tanımlanan toksik bir bileşendir [3]. 3-MCPD gıda bulaşanı, ilk olarak Velisek ve ark. [4, 5] tarafından yapılan çalışmalarda, asitle hidrolize edilen bitkisel proteinlerde (HVP) fosfolipitlerin, acilgliserollerin ve gliserolün hidroklorik asitle reaksiyonu sonucunda oluşan toksik bileşenler olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda; işlenmiş gıdalarda, birincil tepkime reaksiyonları sonucunda oluşan lipid ve klorid maddelerin meydana gelmesi sonucu, 3-MCPD maddesinin olduğu rapor edilmiştir. Bu reaksiyon; yüksek yağ ve tuz içeriğine sahip gıdaların, yüksek ısı

işlem koşullarında işlenmesi sırasında gerçekleşmektedir [6, 7]. Son yıllarda yapılan çalışmalar, 3-MCPD oluşumunda ana etkenin, Cl⁻ iyonu, gliserol, gliserol esterleri, monogliserit, digliserit ve trigliseritlerin varlığının yanı sıra proses koşullarının (sıcaklık ve süre) etkili olduğunu vurgulamaktadır [1]. 3-MCPD esterleri, asitle hidrolize edilmiş bitkisel proteinler, soya sosu, rafine bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar, tütülenmiş gıdalar (et, balık), patates ürünleri, "snack food" olarak bilinen atıştırmalık cipsler ve çerezler, bebek mamaları, malt, kahvaltılık mısır gevreği, işlenmiş meyve ve sebzeler, çorbalar, bisküvi ve fırıncılık ürünleri, süt ve süt ürünleri, alkollü içecekler gibi işlem görmüş gıdalarda tespit edilmiştir.

3-MCPD bulaşanı, gıda kompozisyonu içerisinde serbest formda ve yağ asitleri ile esterleşmiş olmak üzere iki farklı formda bulunabilmektedir [8]. 3-MCPD bileşeninin yapısı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Serbest ve yağ asitleri ile esterleşmiş olan 3-MCPD bileşenin kimyasal yapısı [9]

3-MCPD oluşum mekanizmasının incelendiği bir çalışmada, gliserol, monogliseridler, digliseritlerin ve trigliseritlerin 3-MCPD oluşumuna öncü bileşenler olarak katıldığı belirtilmektedir. Trigliseritlerden 3-MCPD oluşması için trigliseritlerin digliserit ve monogliseritlere parçalanması gerektiğini saptayan araştırmacılar, yağlarda bu bileşiklerin miktarının artmasının 3-MCPD oluşumunu hızlandırdığını belirtmişlerdir [10].

3-MCPD oluşum mekanizmasının ayrıntılı olarak incelendiği bir başka çalışmada, digliserit ve monogliseritlerin hızla glisidil esterlerini oluşturarak ortamdaki Cl⁻ iyonu ile 3-MCPD miktarının artmasına neden olduğu saptanmıştır. 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumuna neden oldukları için gliserol, monogliserit ve digliseritler 3-MCPD öncü maddeleri olarak adlandırılmıştır [11]. 3-MCPD oluşum mekanizması Şekil 2'de görülmektedir.

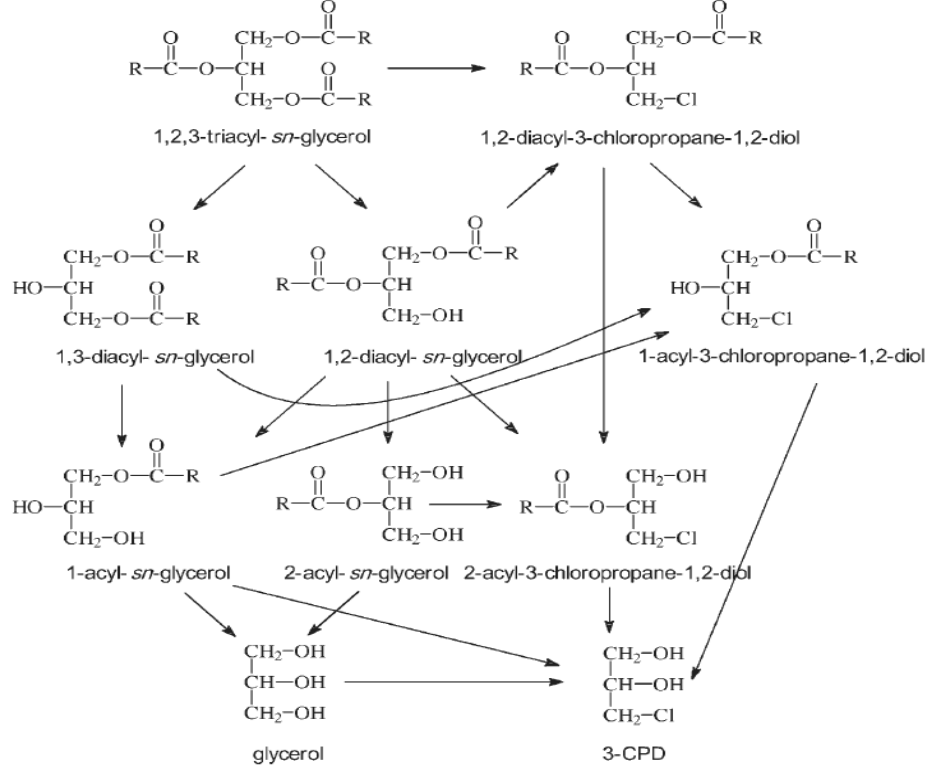
Yapılan çalışmalar sonucunda, 2000 yılında İngiltere Gıda Komitesi tarafından karsinojen ve muhtemel genotoksik etkisi olan gıda kaynaklı bulaşan olarak rapor edilmiştir [12]. Hayvanlar üzerine yapılan toksikolojik çalışmalarda; 3-MCPD maddesinin toksikolojik etkisinin böbrekler üzerinde etkili olduğu ve kronik böbrek tümörlerine yol açtığı belirlenmiştir [1, 13]. Cho ve ark. [1] fareler üzerinde 3-MCPD maddesinin toksikolojisini araştırdığı çalışmalarda, erkek ve dişi

farelerde 3-MCPD'nin karsinojen etkisinin olduğu bulgulanmıştır. Ayrıca hayvanlar kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda; 3-MCPD bulaşanının, testislerde sperm üzerinde de toksikolojik etkisinin saptandığı ve uzun vadede kanser, memelilerde kronik hormonal dengesizliklerin görüldüğü rapor edilmiştir [6, 13]. Kansere üzerine yapılan çalışmalarda Uluslararası Ajans tarafından 3-MCPD bulaşanı "insan üzerinde olası karsinojen etkileri bulunan maddeler" olarak sınıflandırılmıştır [1, 14]. 3-MCPD maddesinin muhtemel genotoksik ve karsinojen etkisinden dolayı; ilgili gıda ürünlerinde 3-MCPD maddesi için limitlerin belirlenmesinin gerekliliği birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir.

Genel adıyla 'Snack food' olarak bilinen patates cipsleri, krakerler, çerezler, patates kızartmaları; ülkemizde ve dünyada yaygın bir şekilde tüketilmektedir. Patates cipsinin üretiminde uygulanan işlem basamakları, hammadde kabulü- hammaddenin depolara taşınması - patateslerin yıkanması-kabuklarının soyulması ve uçlarından kesilmesi - seçim ve kontrol - dilimleme - tekrar yıkama - haşlama - kızartma öncesi kısmi kurutma yapılması - derin yağda kızartma - fazla yağın uzaklaştırılması - tuz ve baharat eklenmesi - son ürün depolanması aşamalarını içermektedir. Kızartma aşamasında rafine bitkisel yağlar kullanılmaktadır. Kızartma işlemi sırasında gıda; yüksek sıcaklıktaki yağ içerisine daldırılmakta ve yağ, ısı transferini sağlayan

ortam olarak kullanılmaktadır. Patates cipsi, krakerlerin, patates kızartmalarının ve diğer hazır tüketim gıdaların üretimi sırasında uygulanan kızartma işleminin sıcaklığının, kızartma işleminde kullanılan yağın çeşidi ve ürünlerin içerisindeki tuz miktarının, "snack food" adı ile anılan hazır tüketim gıdalarındaki 3-MCPD

oluşumunda etkili olan faktörler olduğu görülmektedir [1, 15-18]. Bu ürünlerde 3-MCPD düzeylerinin belirlenmesiyle ilgili yapılan bazı çalışmalar Tablo 1'de ayrıntılı olarak belirtilmiştir.



Şekil 2. Trigliserid ve trigliserid türevi olan öncü maddelerden 3-MCPD oluşum mekanizması [11]

Tablo 1. Atıştırmalık çerezler ve patates ürünlerinde 3-MCPD seviyelerinin belirlenmesi ile ilgili yapılan bazı çalışmaların bulguları

Atıştırmalık Gıda Grupları	Analiz için kullanılan örnek miktarı (adet)	3-MCPD Miktarı	Kaynak	Yıl
Patates Cipsi (Atıştırmalık Çerez)	1	14.48 µg/kg	[16]	2004
Patates Cipsi (Atıştırmalık Çerez)	3	6-11 µg/kg	[7]	2008
Patates Kızartması 158°C, 2 dakika ön kızartma	16	27-64 µg/kg		
Patates Kızartması (Son Ürün) 180°C, 3 dakika kızartma	16	100-258 µg/kg	[19]	2009
Patates Cipsi 170°C, 2 dakika kızartma	16	654-1920 µg/kg		
Ev yapımı patates ürünleri	17	0.014-0.225 mg/kg	[3]	2010
Patates Ürünleri	1	390 µg/kg	[1]	2013
Patates Cipsi	10	22-660 µg/kg		
Patates Kızartması	8	37-330 µg/kg	[7]	2013
Patates atıştırmalık çıtır çerez (crips) 160-188°C, 100-200 saniye kızartma	Belirtilmemiş	0.10-0.85 mg/kg	[18]	2015
Snack (Atıştırmalık Çerezler)	7	22 µg/kg		
Kraker	5	14-32 µg/kg	[20]	2015

Tablo 1 incelendiğinde, patates cipsleri 3-MCPD esterlerinin açısından riskli gıda grupları arasına girdiği görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın amacı; piyasadan elde edilen ve farklı markalardan alınan patates cipslerinin 3-MCPD esterleri ve glisidil esterlerinin miktarlarının tespiti, bu miktarlar üzerine üretim yönteminin (markanın) ve kızartma amacıyla kullanılan yağ tipinin etkisinin istatistiksel olarak incelenmesi olarak belirlenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Çalışmada, piyasada bulunan farklı markalara ait patates cipsleri yerel marketlerden temin edilmiş ve materyal olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, Türkiye’de satışa sunulan ve marketlerden temin edilen cips markalarını üreten firmalar A, B, C ve D olarak kategorize edilmiştir. A firması tarafından üretilen patates cipsi markaları A1, A2, A3, A4, A5 ve A6; B firması tarafından üretilen patates cipsi markaları B1, B2 ve B3; C firması tarafından üretilen patates cipsi markaları C1 ve C2 olarak simgelenmiştir. D firması ise örneklere D1 olarak simgelenen markayla dahil edilmiştir. Mart-Ağustos 2015 aylarında marketlerden tedarik edilen ve analizleri yapılan patates cipsi örnekleri “Örnekleme 1”; Mayıs-Haziran 2016 aylarında marketlerden tedarik edilen ve analizleri yapılan cips örnekleri “Örnekleme 2” olarak adlandırılmıştır. Örnekleme 1 grubu olarak marketlerden tedarik edilen patates cipslerinin marka ve üretici firmalarının, Örnekleme 2 olarak tedarik edilen patates cipsleriyle aynı olmasına dikkat edilmiştir. Patates cipsleri; Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Yağ İşleme ve Mühendisliği Bilim Dalı’nın laboratuvarında 20±2°C sıcaklıkta, kendi ambalajlarında ve kapalı olarak muhafaza edilmiştir.

Kimyasal Maddeler ve Çözgenler

3-Kloro-1,2-propandiol (3-MCPD) ve 3-kloro-1,2-propan-1,1,2,3,3-d5-diol (3-MCPD-d5) standartları Sigma-Aldrich’ten temin edilmiştir. Çalışma sırasında gerekli olan tüm kimyasal madde ve çözgenler analitik safılıkta kullanılmıştır.

Yöntem

Yağ Örneklerinin Hazırlanması

Yerel marketlerden alınan farklı markalara ait patates cipslerinin yağları “soğuk ekstraksiyon yöntemi” kullanılarak elde edilmiştir. Bu amaçla, 300 g patates cipsi uygun büyüklükteki behere alınarak hekzan ile 4 saat süre ile ortam sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde ekstrakte edilmiştir. Hekzan, vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen yağ örnekleri kodlanarak koyu renkli cam şişelerde -24°C sıcaklıkta analize alınmaya kadar saklanmıştır.

3-MCPD Esterleri ve Glisidil Esterlerinin Miktarlarının Belirlenmesi

Patates cipsi örneklerinin toplam 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarı, DGFC VI 18(10) standart yöntemi kullanılarak GC-MS ile belirlenmiştir. Bu DGF C VI 18(10) yönteminde esterifikasyon, alkali ortamda gerçekleştirilmiş ve 3-MCPD-d5 referans standart kullanılmıştır [21]. Gerçekleştirilen analizin akım şeması Şekil 3’te verilmiştir.

GC/MS Enjeksiyonu

Hazırlanan örnek materyallerinin kromatografik ayrımı için Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümümüzde bulunan Hewlett Packard (HP 6890 Series) marka gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) kullanılmıştır. GS/MS’te uygulanan çalışma koşulları: enjeksiyon hacmi, 2-3 µL; taşıyıcı gaz, helyum, sabit hızda 1-1.2 mL/dak.; GC fırın sıcaklık programı, 85°C; izotermal 0.5 dakika, dakikada 5°C artışlarla 240°C; kütle spektrometrik dedektörü, Electron Impact (EI); Selecten Ion Monitoring (SIM); iç standart kütle (3-MCPD-d5): m/z= 150, 3-MCPD: m/z= 147 olacak şekilde ayarlanmıştır. Cihaz 30 m*0.25 mm iç çap*0.25µm (Rxi^R-17) gaz kromatografi kolonu ile donatılmıştır. Analizin tayin limiti, 3-MCPD esterleri için 0.25 mg/kg glisidil esterleri için 0.1mg/kg olarak belirlenmiştir.

İstatistiksel Değerlendirme

Patates cipsi örnekleri arasında, Örnekleme 1 ve Örnekleme 2’nin 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri açısından karşılaştırılması için analiz sonuçları varyansın tek faktör analizi (one way ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Palm olein yağı ve ayçiçeği yağı kullanımının 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri oluşumu üzerine etkisi eşlenmiş örnekler t-testi ile değerlendirilmiştir.

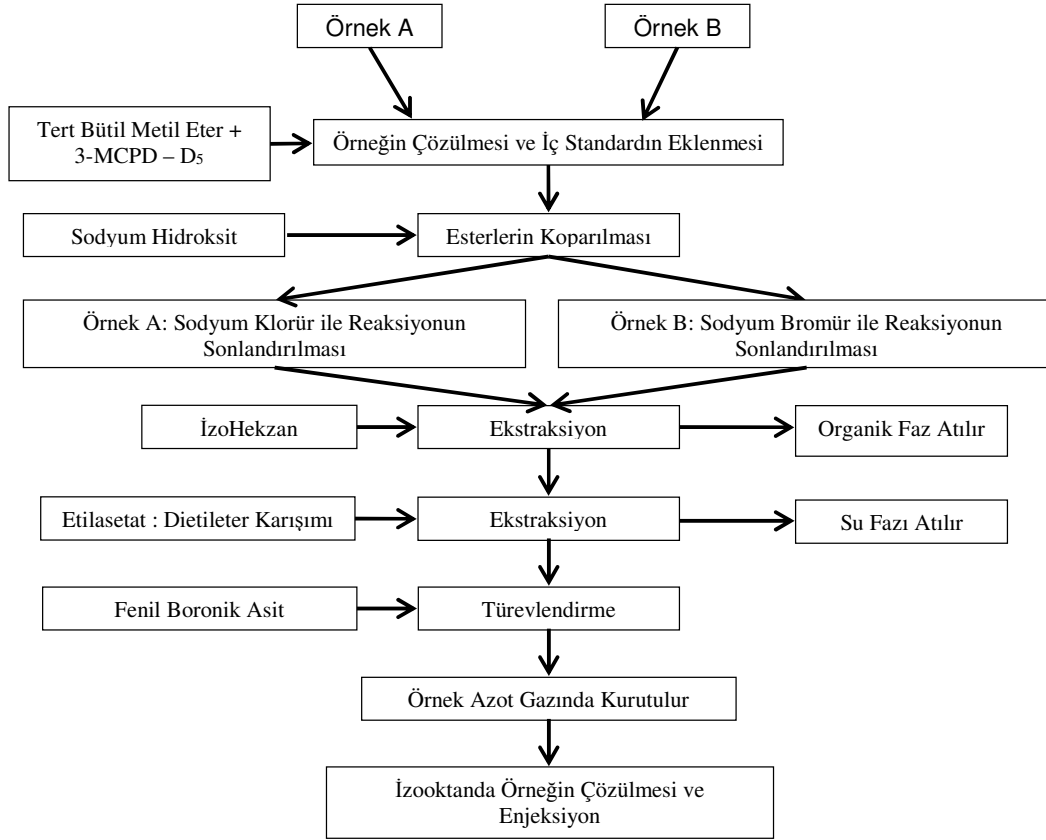
BULGULAR ve TARTIŞMA

Piyasada bulunan ve Türkiye’deki yerel marketlerden temin edilen 12 adet farklı markaya ait patates cipslerinin 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarları Tablo 2, 3, 4 ve 5’te sunulmuştur.

Tablo 2’deki örnekleme 1’e ilişkin veriler incelendiğinde; A1 ve A2 markalarında 3-MCPD esterleri tespit edilemediği görülmektedir. A firmasına ait patates cipsleri arasında tespit edilen en yüksek 3-MCPD miktarı 1.88±0.05 mg/kg’dır (A3). A firması tarafından üretilen patates cipslerinde glisidil esterleri miktarları ise 0.36-4.18 mg/kg aralığında değişmektedir. En düşük glisidil esteri miktarı 0.36±0.01 mg/kg olarak A3 markasında; en yüksek glisidil esteri miktarı ise 4.18±0.05 mg/kg olarak A6 markasında bulunmuştur. Örnekleme 2’ye ait bulgular değerlendirildiğinde; A1 ve A3 markalarında 3-MCPD esterlerinin tespit edilemediği görülmektedir. A firmasına ait patates cipsleri arasında tespit edilen en yüksek 3-MCPD miktarı 2.75±0.04 mg/kg’dır (A6). A firması tarafından üretilen patates cipslerinde ikinci örnekleme için glisidil esterleri

miktarları ise 0.47-4.31 mg/kg arasında tespit edilmiştir. En düşük glisidil ester miktarı 0.47±0.02 mg/kg olarak A2 markasında, en yüksek glisidil ester miktarı ise

4.31±0.03 mg/kg olarak A5 markasında bulgulanmıştır.



Şekil 3. 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri analizi akım şeması

Tablo 2. A firması tarafından üretilen patates cipslerindeki toplam 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarları (mg/kg)

A Firması (Örnekleme 1)		
Örnek Kodu	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil Esteri (mg/kg)
A1	TED*	1.90±0.02
A2	TED*	1.73±0.03
A3	1.88±0.05	0.36±0.01
A4	0.51±0.02	2.56±0.03
A5	1.19±0.02	1.18±0.02
A6	TED	4.18±0.05
A Firması (Örnekleme 2)		
Örnek Kodu	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil Esteri (mg/kg)
A1	TED*	3.42±0.05
A2	0.49±0.01	0.47±0.02
A3	TED	3.03±0.03
A4	0.47±0.02	2.47±0.03
A5	0.80±0.03	4.31±0.03
A6	2.75±0.04	1.63±0.01

*: Tespit edilmemiştir.

Tablo 3, B firmasına ilişkin analiz sonuçlarını göstermektedir. Örnekleme 1'e ilişkin veriler incelendiğinde; B firmasının farklı markaları arasında en yüksek 3-MCPD esterleri miktarının B2 markasında (2.97±0.02 mg/kg) tespit edildiği görülmektedir. En düşük glisidil esterleri miktarı 0.42±0.01 mg/kg olarak B1

markasında bulgulanmıştır. Örnekleme 2'ye ait bulgular değerlendirildiğinde; B1 markasında 3-MCPD esterleri tespit edilemediği, B3 markasında en yüksek miktarda 3-MCPD esterlerine rastlandığı görülmektedir. B1-B2-B3 markalarında glisidil esterleri miktarlarının 0.16-4.88 mg/kg değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Tablo 3. B firması tarafından üretilen patates cipslerindeki toplam 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarları (mg/kg)

B Firması (Örnekleme 1)		
Örnek Kodu	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil Esteri (mg/kg)
B1	2.65±0.03	0.42±0.01
B2	2.97±0.02	TED*
B3	2.16±0.02	0.52±0.01
B Firması (Örnekleme 2)		
Örnek Kodu	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil Esteri (mg/kg)
B1	TED*	4.88±0.05
B2	0.87±0.02	6.01±0.05
B3	2.21±0.05	0.16±0.01

*: Tespit edilmemiştir.

Tablo 4. C firması tarafından üretilen patates cipslerindeki toplam 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarları (mg/kg)

C Firması (Örnekleme 1)		
Örnek Kodu	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil Esteri (mg/kg)
C1	0.99±0.02	5.37±0.04
C2	0.66±0.01	0.68±0.02
C Firması (Örnekleme 2)		
Örnek Kodu	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil Esteri (mg/kg)
C1	0.52±0.02	3.58±0.05
C2	0.80±0.02	3.20±0.04

Tablo 4, C firmasına ilişkin analiz sonuçlarını göstermektedir. Tablo 4'te verilen sonuçlar değerlendirildiğinde; örnekleme 1 için tespit edilen en düşük 3-MCPD esterleri miktarı 0.66±0.01 mg/kg (C2) ve en yüksek 3-MCPD esterleri miktarı 0.99±0.02 mg/kg'dır (C1). En yüksek glisidil esterleri miktarı ise C1 markasında 5.37±0.04 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Örnekleme 2 için, tespit edilen en yüksek 3-MCPD esterleri miktarı 0.80±0.02 mg/kg (C2) ve en düşük 3-MCPD esterleri miktarı 0.52±0.02 mg/kg 'dır (C1). En düşük glisidil esterleri miktarı 3.20±0.04 mg/kg olarak C2 markasında; en yüksek glisidil esterleri miktarı ise 3.58±0.05 mg/kg olarak C1 markasında bulgulanmıştır.

Tablo 5. D firması tarafından üretilen patates cipsindeki toplam 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarları (mg/kg)

D Firması (Örnekleme 1 ve Örnekleme 2)		
Örnek Kodu	3-MCPD (mg/kg)	Glisidil Esteri (mg/kg)
D1 (Örnekleme 1)	2.99±0.04	0.86±0.01
D1 (Örnekleme 2)	0.99±0.01	3.66±0.04

Tablo 5, D firmasına ilişkin analiz sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde; birinci örneklemede temin edilen D1 markasına ait patates cipsinde 3-MPCD esterleri miktarı 2.99±0.04 mg/kg ve glisidil esterleri miktarı ise 0.86±0.01 mg/kg olarak belirlenmiştir. Örnekleme 2 kapsamında temin edilen D1 markasına ait patates cipsinde ise 3-MCPD esterleri miktarı 0.99±0.01 mg/kg ve glisidil esterleri miktarı ise 3.66±0.04 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Analiz sonuçları örnekleme 1 ve örnekleme 2 açısından değerlendirildiğinde; aynı firma tarafından aynı marka adı altında üretilen patates cipslerinin önemli bir kısmında 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarlarının değişkenlik gösterdiği bulgulanmıştır. Glisidil esterlerindeki bu farklılığın glisidil esterlerinin 3-MCPD oluşumu sürecinde bir ara ürün olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 3-MCPD esterleri miktarlarındaki farklılığın ise; farklı tarihlerde ve seri numaraları ile üretilen patates cipslerinde kullanılan rafine yağın kızartma öncesi monoglisid, diglisid vb. öncü maddelerin miktarlarının farklı olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumun özellikle

üretiminde palmolein kullanılan patates cipslerinde görülmektedir.

Analiz sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde; A (A1-A2-A3-A4-A5-A6), B (B1-B2-B3), C (C1-C2) ve D (D1-D2) firmalarına ait markalar arasında 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri miktarı açısından farklılık bulunmamıştır (p>0.05).

Patates ciplerinin ambalajlarının üzerindeki etiket bilgileri incelendiğinde; B firmasının B1-B2-B3 markalarında ve A firmasının A5-A6 markalarında "rafine ayçiçeği yağı" kullanıldığı belirtilmiştir. Ayrıca; A firmasının A1-A2-A3-A4 markalarında, C firmasının C1-C2 markalarında ve D firmasının D1 markasında "palm olein yağı" kullanıldığı belirtilmiştir. Zelinkova ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada; kızartma yağları olarak kullanılan yağların; kızartma işlemi gören gıdalarda 3-MCPD esterlerinin oluşmasında önemli faktörlerden biri olabileceğini belirtmiştir. Patates cipsi üretimi sırasında kullanılan kızartmalık yağların (ayçiçeği yağı ve palm olein yağı) 3-MCPD esterleri ve glisidil esterleri üzerine etkisi istatistiksel açıdan

incelendiğinde; cips üretiminde kullanılan yağ çeşidinin 3-MCPD esterlerinin oluşumu üzerine etkili olduğu belirtilmiştir ($p < 0.05$). Kızartmalık yağ olarak kullanılan palm olein yağı ve ayçiçeği yağının glisidil esterleri oluşumu üzerine etkisi istatistiksel açıdan önemsizdir ($p > 0.05$).

Tablo 1’de verilen araştırma sonuçları incelendiğinde benzer ürün grupları ile yapılmış olan çalışmalarda verilerin geniş aralıkta değiştiği görülebilmektedir. Çalışmamızda elde edilen sonuçlara göre ülkemiz piyasasında satışa sunulan patates cipslerindeki 3-

MCPD esterlerinin miktarı 6.01 ± 0.05 mg/kg düzeyine kadar yükselebildiği saptanmıştır.

EFSA (2013) tarafından belirtildiği üzere 3-MCPD’nin maksimum tolere edilebilir günlük alım limiti $2 \mu\text{g}$ 3-MCPD/kg vücut ağırlığıdır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, 70kg ağırlığındaki bir bireyin $2 \mu\text{g}$ 3-MCPD/kg vücut ağırlığı limitine ulaşması için tüketebileceği maksimum patates cipsi miktarı, 70 gram cips içeren paket adedi cinsinden hesaplanmıştır. Patates cipslerinin yağ içerikleri; etiket bilgilerinde yer alan değerler olarak kabul edilmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. 70 kg ağırlığındaki bir bireyin $2 \mu\text{g}$ 3-MCPD/kg vücut ağırlığı limitine ulaşması için tüketebileceği maksimum patates cipsi miktarı

Örnek Kodu (Örnekleme 1)	3-MCPD (mg/kg)	Cips Paket Sayısı
A1	TED*	-
A2	TED*	-
A3	1.88 ± 0.05	6
A4	0.51 ± 0.02	12
A5	1.19 ± 0.02	5
A6	TED*	-
B1	2.65 ± 0.03	2
B2	2.97 ± 0.02	2
B3	2.16 ± 0.02	2
C1	0.99 ± 0.02	7
C2	0.66 ± 0.01	5
D1	2.99 ± 0.04	2
Örnek Kodu (Örnekleme 2)	3-MCPD (mg/kg)	Cips Paket Sayısı
A1	TED*	-
A2	0.49 ± 0.01	12
A3	TED*	-
A4	0.47 ± 0.02	12
A5	0.80 ± 0.03	7
A6	2.75 ± 0.04	2
B1	TED*	-
B2	0.87 ± 0.02	6
B3	2.21 ± 0.05	2
C1	0.52 ± 0.02	14
C2	0.80 ± 0.02	4
D1	0.99 ± 0.01	7

*: Tespit edilmemiştir

Tablo 6’da örnekleme 1 için belirtilen verilere göre markalarında 70 kg ağırlığındaki bir bireyin günlük maksimum alımı belirleyen $2 \mu\text{g}$ 3-MCPD/kg vücut ağırlığı limitine ulaşması için tüketebileceği patates cipsi miktarı paket cinsinden hesaplanmıştır. A4 markasında günlük limit değerine ulaşmak için gerekli olan maksimum patates cipsi paket sayısı 12 olarak hesaplanmıştır. B1, B2, B3 ve D1 markalarında ise bu günlük limit değerine ulaşmak için 2 paket tüketilmesi gerektiği bulgulanmıştır. Örnekleme 2 için belirtilen verilere göre ise günlük limit değerine ulaşmak için tüketilmesi gereken maksimum paket sayısı 14 olarak bulgulanmıştır (C1 markası). A6 ve B3 markalarında ise bu günlük limit değerine ulaşmak için 2 paket tüketilmesi gerektiği hesaplanmıştır.

SONUÇ

Gıda güvenliği gıda üreticisini ve tüketicisini doğrudan ilgilendiren ve özellikle son yıllarda üzerinde durulan, endüstriyel olarak üretilen tüm gıda maddelerinde

önemli olan bir konudur. Karsinojen özellikteki 3-MCPD gıda güvenliği açısından yaygın olarak araştırılan bir konu haline gelmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda; 3-MCPD gıda bulaşanı kraker, bisküvi gibi fırıncılık ürünleri, malt, kahve, kızartılmış peynir, patates ürünleri, rafine bitkisel yağlar ve hayvansal yağla, hazır atıştırmalık gıdalar, et ürünleri gibi birçok gıdada tespit edilmiş olup, yağ ve tuz içeren gıdalarda yüksek sıcaklıkların uygulanması sonucu bu toksik bileşenlerin oluştuğu vurgulanmıştır.

Bu çalışmada piyasada satılan farklı markalara ait patates cipslerinde meydana gelen 3-monokloro propan 1,2-diol (3-MCPD) esterlerinin ve glisidil esterlerinin miktarları belirlenmiştir. En yüksek 3-MCPD esterleri miktarı 2.97 ± 0.02 mg/kg olarak B2 firmasında (Örnekleme 1 için) bulunmuştur. Ayrıca en yüksek glisidil esterleri miktarı B2 firmasında (Örnekleme 2 için) 6.01 ± 0.05 mg/kg olarak tespit edilmiştir. A (A1-A2-A3-A4-A5-A6), B (B1-B2-B3), C (C1-C2) ve D (D1-D2) firmaları arasında 3-MCPD esterleri ve glisidil esterlerine

göre markalar arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir farklılık görülmemiştir ($p>0.05$). Palm yağı ve ayçiçeği yağının 3-MCPD esterleri üzerine etkisinin olduğu görülmüş ve istatistiksel açıdan anlamlı farklılık görülmüştür. ($p<0.05$). Kızartmalık yağ olarak kullanılan palm olein yağı ve ayçiçeği yağının glisidil esterleri üzerine, istatistiksel açıdan anlamlı bir sonuç tespit edilememiştir ($p>0.05$). Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, 70 kg vücut ağırlığındaki bir bireyin "2µg 3-MCPD/kg vücut ağırlığı" limitine ulaşması için tüketmesi gereken maksimum patates cipsi miktarı, paket adedi cinsinden hesaplanmıştır. İncelenen örnekler değerlendirildiğinde; günlük limit değerine ulaşmak için tüketilmesi gereken maksimum paket sayısı 14 (C1- Örnekleme 1); minimum paket sayısı da 2 (B1, B2, B3, D1 – Örnekleme 1; B3 - Örnekleme 2) olarak hesaplanmıştır.

Bu durumda gerek öncü bileşenlerin (monogliserit, digliserit ve trigliserit) ve gerek Cl⁻ iyonlarının varlığı patates cipsi üretimini 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumu açısından riskli ürün grupları arasında yer almasına neden olmaktadır. Ayrıca; patates cipslerinin %30 ve üzerinde yağ içerdiği düşünüldüğünde; cips üretimi işleminin 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumuna etkisinin gıda güvenilirliği açısından incelenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] EFSA (European Food Safety Authority), 2013. Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. *EFSA Journal* 11(9): 3381.
- [2] Li, C., Li, L., Jia H., Wang, Y., Shen, M., Nie, S., Xie M., 2016. Formation and reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in peanut oil during physical refining. *Food Chemistry* 199: 605-611.
- [3] FSA, 2006. Update on chemical contaminants legislation, *UK Food Standards Agency*, İngiltere.
- [4] Divinová, V., Svejková, B., Doležal, M., Velíšek, J., 2007. Free and bound 3-chloropropane-1,2-diol in coffee surrogates and malts. *Czech J. Food Science* 25(1): 39-47.
- [5] Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V., Janicek, G., Svobodova, Z., Simicova, Z., 1980. New chlorine-containing organic compounds in protein hydrolysates. *J. Agric. Food Chem.* 28: 1142-1144.
- [6] Yemişçiöglü, F., Karabulut, M., 2012. Rafine Bitkisel Yağlarda 3-MCPD, *Analiz* 35, İzmir Gıda Laboratuvar Müdürlüğü, 14: 8-10.
- [7] Chung, H.Y., Chung, S.W.C., Chan, B.T.P., Ho, Y.Y., Xiao, Y., 2013. Dietary exposure of Hong Kong adults to fatty acid esters of 3-monochloropropane-1,2-diol. *Food Additives & Contaminants* 30(9): 1508-1512.
- [8] Risk Assessment Studies, 2012. Fatty Acid Esters of 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food. Centre for Food Safety, Hong Kong, Report No:50.
- [9] Andres, S., Appe, I. K.E., Lampen, A., 2013. Toxicology, occurrence and risk characterisation of the chloropropanols in food: 2-Monochloro-1,3-propanediol, 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol. *Food and Chemical Toxicology* 58: 467-478.
- [10] Zhang, X., Gao, B., Qin, F., Shi, H., Jiang, Y., Xu, X., (Lucy) Yu, L., 2013. A free radical mediated formation of 3-monochloropropanediol (3-MCPD) fatty acid diesters. *J. Agric. Food Chemistry* 61(10): 2548-55.
- [11] Hamlet, C.G., Asuncion, L., Velisek, J., Dolezal, M., Zelinkova, Z., Crews, C., 2011. Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1,2-diol (3-CPD) in foods: What we know and what we assume. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113(3): 279-303.
- [12] European Commission. Commission Regulation (EC), 2001. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs No. L77: 1-13.
- [13] Kim, H.Y., Lee, S.B., Lim, K.T., Kim, M.K., Kim, J.C., 2007. Subchronic inhalation toxicity study of 1,3-dichloro-2-propanol in rats. *Ann. Occup. Hyg.* 51(7): 633-643.
- [14] IARC, 2012. 1,3-Dichloro-2-propanol, International Agency for Research on Cancer(IARC), IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol101/mono101-011.pdf>> (Erişim Tarihi: 01.08.2016).
- [15] Svejsovská, B., Novotný, O., Divinová, M., Réblová, Z., 2004. Esters of 3-chloropropane-1,2-diol in foodstuffs. *Czech J. Food Sci.* 22(5): 190-196.
- [16] Chung, S.W.C., Kwong, K.P., Yau, J.C.W., Wong, A.M.C., Xiao, Y., 2008. Chloropropanols levels in foodstuffs marketed in Hong Kong. *Journal of Food Composition and Analysis* 21: 569-573.
- [17] Zelinkova, Z., Novotny, O., Schurek, J., Velíšek, J., Haslova, J., Dolezal, M., 2006. Occurrence of 3-MCPD fatty acid esters in human breast milk. *Food Additives and Contaminants* 25 (06):669-679.
- [18] Dingel, A., Matlssek, R., 2015. Esters of 3-monochloropropane-1,2-diol and glycidol: no formation by deep frying during large scale production of potato crisps. *Eur. Food Res. Technol.* 241(5): 719-723.
- [19] Zelinkova, Z., Velíšek, J., Dolezal, M., 2009. 3-Chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in potato products. *Czech J. Food. Sci.* 27: 421-424.
- [20] Vicente, E., Ariseto, A.P., Furlani, R.P.Z., Monteiro, V., Gonçalves, L.M., Pereira, A.L.D., Toledo, A.C.F., 2015. Levels of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in selected processed foods from the Brazilian market. *Food Research International* 77: 310-314.
- [21] DGF, 2009. German Standard Methods for the Analysis of Fats and other Lipids: C-III 18 (09), Ester-bound 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD-Esters) and glycidol (glycidyl esters): Determination in fats and oils by GC-MS, WVG.