

T.C.
İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BESLENME VE DİYETETİK ANABİLİM DALI
BESLENME VE DİYETETİK BİLİM DALI

FİT BARLARDA HİDROKSİMETİLFURFURAL (HMF)
İÇERİĞİNİN VE *IN VITRO* SİNDİRİM MODELİ İLE
HMF BİYOERİŞİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mihrişah MIHCIOĞLU

İstanbul
Ocak - 2023

T.C.
İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BESLENME VE DİYETETİK ANABİLİM DALI
BESLENME VE DİYETETİK BİLİM DALI

FİT BARLARDA HİDROKSİMETİLFURFURAL (HMF)
İÇERİĞİNİN VE *İN VİTRO* SİNDİRİM MODELİ İLE HMF
BİYOERİŞİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mihrişah MIHCIOĞLU

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Jale ÇATAK

İstanbul
Ocak - 2023

TEZ ONAYI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Beslenme ve Diyetetik Anabilim Dalı, Beslenme ve Diyetetik Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman Doç. Dr. Jale ÇATAK

Üye Doç. Dr. Mustafa YAMAN

Üye Dr. Öğr. Üyesi Hilal DEMİRKESEN BIÇAK

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Erhan İÇENER

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığım “**Fit Barlarda Hidroksimetilfurfural (HMF) İçeriğinin ve *İn Vitro* Sindirim Modeli ile HMF Biyoerişilebilirliğinin Araştırılması**” adlı çalışmanın öneri aşamasından sonuçlandığı aşamaya kadar geçen süreçte bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle uyduğumu, tez içindeki tüm bilgileri bilimsel ahlak ve gelenek çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bu çalışmamda doğrudan veya dolaylı olarak yaptığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

Mihrişah MIHCIOĞLU

ÖN SÖZ

Tezimin araştırma ve yazım aşamasında engin bilgi birikimleriyle bana rehberlik sağlayan, mükemmel bir rol model olan, tez sürecinin tüm zorluklarıyla baş etmem noktasında motivasyon ve ekip ruhunu hep hissettiren canım hocam Sayın Doç. Dr. Jale ÇATAK'a, eş danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Halime UĞUR'a,

Lisans ve Yüksek Lisans döneminde mesleğe bakış açımıza bambaşka bir perspektif kazandıran, her zaman araştıran, merak eden, sorgulayan bir genç nesil yetiştirmek için emek sarfeden Ana Bilim Dalı Başkanı Sayın Doç. Dr. Mustafa YAMAN'a

Laboratuvar aşamasında ve sonrasında desteklerini esirgemeyen, sürecin tamamında emeğinin bulunduğu Ömer Faruk MIZRAK'a,

Hayatımın her aşamasında hep yanımda olan, tüm emeklerini ve ömürlerini yalnızca evlatlarının geleceği ve refahı uğruna adanmış olan annem Filiz MIHCIOĞLU ve babam Durmuş MIHCIOĞLU'na,

Bu süreçte maddi, manevi desteklerini benden hiç esirgemeyen ve hayatımın anlam kazanmasını sağlayan, en değerlim İbrahim KAYA'ya teşekkür ederim.

Mihrişah MIHCIOĞLU

İstanbul-2022

ÖZET

**FİT BARLARDA HİDROKSİMETİLFURFURAL (HMF)
İÇERİĞİNİN VE *İN VİTRO* SİNDİRİM MODELİ İLE HMF
BİYOERİŞİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Mihrişah MIHCIOĞLU

Yüksek Lisans, Beslenme ve Diyetetik

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Jale ÇATAK

Ocak, 2023 - 61 Sayfa

Bu çalışmada, sağlıklı atıştırılabilirlik olarak satışa sunulan fit barlarda hidrokümetilfurfural (HMF) düzeyinin ve bu ürünlerdeki HMF biyoerişilebilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. HMF; ekmek, unlu mamuller, bal, reçel ve meyve suyu gibi karbonhidrat içeren gıdalarda doğal olarak bulunmayan bir kimyasal kontaminantdır. HMF oluşumu, işleme ve depolama koşullarında ortam pH'ına ve sıcaklığına bağlı olarak değişebilir. HMF, çeşitli gıda ürünlerinde kalite göstergesi olarak kullanılmaktadır. İnsan sağlığı üzerindeki, mutajenik, sitotoksik, genotoksik ve kanserojen gibi olumsuz etkilerinden dolayı bazı gıdalarda HMF içeriği sınırlaması vardır. Çalışmamızda, 26 farklı fit bar örneği, İstanbul'daki marketlerden satın alınmıştır. Ürünlerin HMF içerikleri, HPLC metodu ile tespit edilmiştir. Fit barlardaki HMF biyoerişilebilirliği, *in vitro* insan sindirim sistemi modeli ile belirlenmiştir. Sindirim öncesinde ürünlerin HMF düzeyleri, 1,0 – 1295,2 mg/kg aralığında bulunurken, sindirim sonrasındaki HMF değerleri 4,6 – 1590 mg/kg arasında değişen değerler ile tespit edilmiştir. Çalışmamızda incelenen fit bar örneklerinin içeriğindeki HMF biyoerişilebilirlikleri ise %83 – 987 aralığında bulunmuştur. Üç adet fit bar örneği hariç, ürünlerin HMF değerleri sindirim sonrası artış göstermiştir. İncelediğimiz örneklerdeki HMF biyoerişilebilirliğinin çok yüksek olduğu da sonuçlarda görülmektedir. Bu çalışma, fit barlarda sindirim sırasında HMF oluşumunun artarak devam ettiğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmadaki deneysel bulgular, HMF'nin fit bar örnekleri için önemli bir kalite indeksi olduğunu ve üretim sırasında yüksek ısı uygulamasının ve depolama sırasında ürünlerin yüksek sıcaklıkta tutulduğunun bir göstergesi olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, HMF için

tolere edilebilir limitler göz önünde bulundurularak, eser düzeyde dahi olsa HMF içeren gıdaların rutin analizinin önemli olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Fit Barlar, HMF, *In Vitro* Sindirim, Biyoerişilebilirlik.



ABSTRACT

**INVESTIGATION OF THE HYDROXYMETHYLFURFURAL
(HMF) CONTENT AND HMF BIOACCESSIBILITY BY *IN VITRO*
DIGESTION MODEL IN FIT BARS**

Mihrişah MIHCIOĞLU

Master, Nutrition and Dietetics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Jale ATAK

January, 2023 - 61 Pages

In this study, it was aimed to investigate the level of hydroxymethylfurfural (HMF) in fit bars sold as healthy snacks and the bioaccessibility of HMF in these products. HMF is a chemical contaminant that does not occur naturally in foods containing carbohydrates such as bread, baked goods, honey, jam, and fruit juice. HMF formation may vary depending on ambient pH and temperature under processing and storage conditions. HMF is used as a quality indicator in various food products. HMF content is limited in some foods due to its adverse effects on human health, such as mutagenic, cytotoxic, genotoxic, and carcinogenic. In our study, 26 different fit bar samples were purchased from markets in Istanbul. HMF contents of the products were determined by the HPLC method. HMF bioaccessibility in fit bars was determined by an *in vitro* model of the human digestion system. While the HMF levels of the products were in the range of 1,0 – 1295,2 mg/kg before digestion, the HMF values after digestion were determined with values ranging between 4,6 – 1590 mg/kg. The HMF bioaccessibility in the fit bar samples examined in our study was found to be in the range of %83 – 987. Except for the three fit bar samples, the HMF values of the products increased after digestion. It is also seen in the results that the HMF bioaccessibility in the samples we examined was very high. This study showed that HMF formation increases during digestion in fit bars. Experimental findings in this study reveal that HMF is an important quality index for fit bar samples and is an indicator of high heat application during production and high-temperature exposure of products during storage. As a result, routine analysis of foods containing HMF, even at trace levels, is considered important, considering the tolerable limits for HMF.

Keywords: Fit Bars, HMF, *In Vitro* Digestion, Bioaccessibility.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI.....	i
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ.....	ii
ÖN SÖZ.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xii
BİRİNCİ BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
İKİNCİ BÖLÜM	
LİTERATÜR TARAMASI	5
2.1. HMF.....	5
2.1.1. HMF Oluşumu.....	7
2.1.2.HMF Oluşumunun İnhibisyonu.....	8
2.2. Maillard Reaksiyonu.....	9
2.2.1. Kimyasal Esmerleşme Reaksiyonlarının İnhibisyonu.....	11
2.3. Atıştırmalık Fit Barlar.....	12
2.3.1. Atıştırmalık Barların Üretiminde Nitelik Parametreleri ve Önemli Kaideler.....	13
2.4. HMF Oluşumunun Etkisi.....	15
2.4.1. HMF ve Furfural.....	16
2.4.2. HMF ve Furfural Sistemi.....	17
2.4.3. 5-Hidroksimetilfurfural.....	18
2.5. HPLC Hakkında Genel Bilgiler.....	19
2.5.1. Kromatografi Tanımı.....	19
2.5.2. HPLC Cihazının Diğer Kromatografilere Kıyası.....	20

2.6. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği.....	20
---	----

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL ve METOT.....	22
3.1. Araştırmanın Amacı.....	22
3.2. Araştırma Zamanı, Yeri ve Örnekler.....	22
3.3. Kullanılan Cihazlar ve Standartların Hazırlanması.....	22
3.4. Analizi Yapılan Malzeme Listesi ve Miktarları.....	23
3.5. HMF Tayini.....	27
3.5.1. Örneklerin Hazırlanması ve Analizi.....	27
3.5.2. HPLC Koşulları.....	27
3.6. <i>İn Vitro</i> Biyoerişilebilirlik Analizi.....	27
3.6.1. <i>İn Vitro</i> Sindirim.....	28
3.7. İstatiksel Analiz.....	28

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

BULGULAR.....	29
4.1. Ürünlerin HMF Miktarı.....	29
4.1.2. Fit Bar Örneklerinin HMF Sonuçlarının Belirlenmesi.....	30
4.2. Fit Barların Besin İçerik Tablosuna Göre Şeker Miktarları.....	32

BEŞİNCİ BÖLÜM

TARTIŞMA.....	34
5.1. Numunelerin HMF Miktarlarının Değerlendirilmesi.....	34
5.2. Sindirim Öncesi ve Sindirim Sonrası HMF Miktarının Değişiminin Değerlendirilmesi.....	36
5.3. Fit Bar Örneklerinin Şeker Miktarının Değerlendirilmesi.....	37
5.4. HMF Miktarının Tüketici Gözünden Değerlendirilmesi.....	38

SONUÇ ve ÖNERİLER.....	40
-------------------------------	-----------

KAYNAKÇA.....	42
----------------------	-----------

ÖZGEÇMİŞ.....	51
----------------------	-----------

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1: Bazı Gıda Maddelerinin HMF İÇerikleri.....	16
Tablo 3.1: Analizde Kullanılan Cihazlar.....	23
Tablo 3.2:Araştırmaya Dahil Edilen Ürünlerin İÇeriği ve Menşei	24
Tablo 3.3:Araştırmaya Dahil Edilen Ürünlerin Besin Değeri Tablosu.....	26
Tablo 4.1:Çalışmaya Dahil Edilen Ürünlerin Sindirim Öncesi ve Sindirim Sonrası HMF Miktarı ve Biyoerişilebilirliği.....	31
Tablo 4.2:Ürünlerin Şeker ve HMF Miktarları.....	33

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1: Hegzosun Parçalanması ile HMF Oluşumu.....	2
Şekil 2.1:HMF'nin Kimyasal Yapısı.....	5
Şekil 2.2: Maillard Reaksiyonunda HMF Oluşumu.....	10
Şekil 2.3: Enzimatik Olmayan Esmerleşmeler.....	10
Şekil 2.4: HPLC Sistemi.....	19
Şekil 4.1: Standart HPLC Kromatogramı.....	29
Şekil 4.2: Örnek HPLC Kromatogramı.....	29
Şekil 4.3: Örnek HPLC Kromatogramı.....	30

KISALTMALAR

HMF	;Hidroksimetilfurfural
MR	; Maillard Tepkimesi
FDCA	; Furandikarboksilik asit
US DOE	; Birleşik Devletler Enerji Departmanı
DNA	; Deoksiribo Nükleik Asit
HPLC	;Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MF	; Metil furfural
SH	;Sülfhidrit
MRÜ	;Maillard Reaksiyonu Ürünleri
HACCP	;Tehlike Anlizleri ve Kritik Kontrol Noktaları
UV	;Ultraviyole

SEMBOLLER

$C_6H_6O_3$:Hidroksimetilfurfural

DG :Deoksiglukoz

dk :Dakika

g :Gram

$^{\circ}C$:Santigrat Derece

L :Litre

mg :Miligram

nm :nanometre

NH_2 :Azot dihidrür

Cys :L-Sistein

AcCys :N-asetil L-Sistein

aw :Su Aktivitesi

kg :Kilogram

μl :Mikrolitre

μg :Mikrogram

% :Yüzde

C :Karbon

vd : ve diğeri

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Ürünlerin kalitesini belirleyen en önemli işlemlerden ısı işlem uygulaması esnasında meydana gelen Maillard tepkimeleri büyük önem taşır. Maillard tepkimesinin ara ürünü olan HMF özellikle sıcaktan etkilenmektedir (Urgu vd., 2017).

Fit barlar günümüzde “Endişesiz Atıştırmalık” olarak tüketimi sağlanmasına teşvik edilen bir besindir (Prastianingtias vd., 2016). “Endişesiz Atıştırmalık” derken burada bahsettiğimiz şey tüketicinin bu ürünleri tüketirken düşük kalorili, sağlıklı, hafif ve zararsız vb. düşünelere kapılmasıdır. Tüketiciler genel olarak atıştırmalıkların sağlıklı beslenmeye uygun olmayarak obezite gibi hastalıkların temelini oluşturduğu görüşüne sahiptir. Bu sebeple de piyasada “fit bar” olarak sunulan ürünlerin diğer atıştırmalıklara nazaran daha sağlıklı olduğu görüşü genel tüketiciye yansımıştır. Günden güne de bu ürünlerin gerek çeşitliliğinde gerekse de tüketiminde oldukça artış meydana gelmektedir. Piyasada pek çok farklı marka bu talep ışığında, rekabet ortamına giriş yaparak fit bar çeşitliliklerini de arttırmıştır.

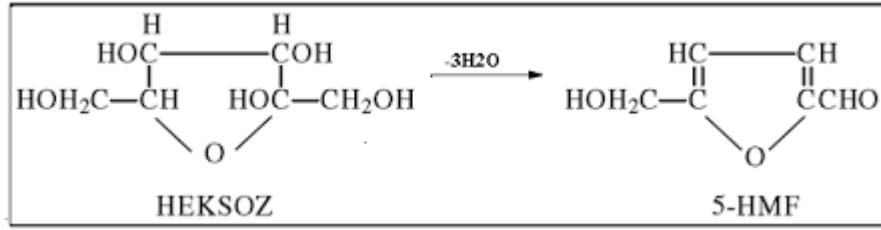
Her yaş aralığında tüketime açık olan fit barların kimyasal kalitesinin belirlenmesinde özellikle depolama koşullarına ve ısı işlemlere bağlı oluşabilen HMF gibi bileşenlerin oluşması başta bu besinlerin tüketimini sağlayan kişiler için bir halk sağlığı sorunudur.

Sağlık yönünden yaratmış olduğu riskler sebebiyle HMF miktarı için ürünlere belirli bir limit getirilmiştir (Doğan, 2013).

Piyasada pek çok farklı içerik ve markada fit bar çeşitleri bulunmaktadır. Ancak bu ürünlerin gerek saklanması/depolanmasında, gerek ısı işlem aşamasında belirli reaksiyonlar meydana gelebilmektedir. Besinlere uygulanan ısı işlemin neticesinde meydana gelen en yaygın tepkime Maillard tepkimesidir. Bu tepkime proteinlerin serbest amino grupları ve indirgen şekerlerin serbest aldehitleri ile gerçekleşir (Urgu vd., 2017).

HMF asitli ortamda hegzozun parçalanması ile veya maillard reaksiyonu esnasında bir ara ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Hegzozun Parçalanması ile HMF Oluşumu Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Bir ürünün uygun depolama koşullarında ve yine uygun ısı işlem

uygulamalarına tabi tutulduğunu belirlemek amacıyla HMF düzeyi kontrol edilmektedir (Batu vd., 2014). Yüksek karbonhidrat içeriğine sahip besinlerin ısıtılma işlemine tabi tutulması ile meydana gelen HMF besinler için bir kalite belirtisidir (Metin, 2014). Besinlere uygulanan ısıtılmanın temel amacı besinler üzerinde tat algısını iyileştirmek ve tüketiciyi alım noktasında teşvik edecek görsel özellikleri kazandırmaktır.



Şekil 1.1: Hegsozun Parçalanması ile HMF Oluşumu

Isıl işlem uygulanmasının olumlu ve olumsuz yanları mevcuttur. Besinlerin içerisinde meydana gelen mikroorganizmaların kontrol altına alınmasını ve besinlerin daha uzun saklama süresinin oluşmasını sağlar. Ancak ısıtılma maruz kalmak besinlerin içerisinde yer alan bazı vitaminlerin ve esaslı aminoasitlerin (lizin, triptofan) önemli miktarında kayıp oluşmasına neden olabilmektedir. Oluşan bu kayıplar aynı zamanda besinlerin tat ve aromalarında da olumsuzluklara neden olmaktadır. Bu olumsuzluklar ürünlerin tüketiminin zorlaşmasına yol açmaktadır (Capuano ve Fogliano, 2011).

HMF'nin besinlerin içerisinde yüksek miktarda bulunması zehirli etkisinin yanında üst solunum, göz, deri ve mukoza zarında tahrip edici etkileri bulunduğu bildirilmiştir. Ancak besinlerde oluşan HMF'nin tüketicinin sağlık açısından sorun oluşturup oluşturmadığı net değildir (Batu vd., 2014).

Günümüzde pek çok besinde yer almaları ve yüksek miktarda alınması durumunda zehirleyici etkisinden dolayı akrilamid ve HMF oldukça ilgi çekmekte ve bu maddeler üzerinde yoğun olarak çalışılmalar yapılmaktadır. Akrilamid ve HMF düzeyi sınırlandırılmasında en hassasiyet gösterilen ürünlerden başta ekmek ve diğer fırıncılık ürünleri gelmektedir.

HMF gibi furan türevleri monosakkaritlerden 3 mol H₂O kaybedilmesi ile elde edilir. Bu sebeple gelecek yıllarda önemli yenilebilir enerji kaynaklarından biri olması beklenmektedir. Bu beklenti ışığında Birleşik Devletler Enerji Departmanı (US DOE) petrol türevli ürünler yerine kullanılabileceği beklenen bu anlamda geleceğe yönelik olumlu düşünceler yaratan 10 biyokütle tabanlı ürün arasında 5-Hidroksimetil furfural (HMF) ve onun oksidasyon ürünü olan Furandikarboksilik asit (FDCA) yer almaktadır (Kazi vd., 2011). HMF'nin oluşturulabilmesinde sükroz, sellobiyoz, inülin veya selüloz gibi sakkaritler başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir (Rosatella vd., 2011).

Atıştırmalık besinlerin tüketimi genelde kadınlarda daha yaygındır. Atıştırmalık ürünlerin besin değerleri düşük olmasına rağmen yüksek miktarda enerji içerirler. Atıştırmalık ürünlerin tüketimi genelde eğitim düzeyi yüksek, fonksiyonel besinler hakkında bilgi birikimi olan kişiler tarafından gerçekleştirilmektedir (Childs ve Poryzees, 1997; Gatenby, 1997; Aksoylu, 2013; Eyiz vd., 2020).

Meyve barları; mikro besin öğelerince ve lif yönünden yoğun olan kuru meyve ve bitkisel yağ kaynakları içermesi sebebiyle tercih edilme oranı artmıştır (Munir vd., 2016). Meyve barları lezzet açısından tüketiciye sağladığı tatminle birlikte diğer atıştırmalık türlerine göre daha ön plandadır (Sun-Waterhouse vd., 2010).

Fiilen atıştırmak kısa bir zaman diliminde hızla tokluk kazandıran ve çeşidine göre yüksek veya düşük besin değerine sahip ürünlerin tüketici tarafından diyetle tüketilmesini ifade eder (Değerli ve El, 2019). Atıştırmalık ürünler daha çok temel öğünlerin dışında kalan, tüketiciye tatmin edici etki gösteren besinlerdir (Gatenby, 1997; USDA, 2015; WHO, 2015). Mevcut açlığı yatıştırma sebebiyle ana öğünlerin dışında kalan öğünlerde veya geniş bir ana öğününe zaman kalmadığında, çeşitli sosyal aktivitelerde ikram olarak veya bilinçsiz olarak tüketimi gerçekleşen besinler bu grupta yer almaktadır (Garipağaoğlu, 2016).

Temel öğünlerin atıştırmalık ürünler ile geçiştirilmesi, tüketicilerin günlük gereksinimini karşılayamamasına neden olmaktadır. Yapılan araştırmalarda bireylerde temel ana öğünlerini tüketenlere nazaran, günlük besin ihtiyaçlarını atıştırma yoluyla devam ettiren bireylerde diyet lifi, kalsiyum, magnezyum ve çinko alımının yetersiz kaldığı görülmüştür (Kerver vd., 2006). Türkiye Beslenme Rehberi toplum sağlığını korumak adına ara öğünlerde atıştırmalık olarak meyve, yoğurt,

sandviç, kuruyemiş gibi önerileri sunmuştur (T.C. Sağlık Bakanlığı, 2016). Atıştırmalık ürünleri tüketen kitlenin besin değeri yönünden ürünü dikkate almamaları ve tüketim amaçlarının genel olarak haz almak olması gözlenebilmektedir. Toplum sağlığının korunabilmesi amacıyla tüketicilere etiket okuma alışkanlığı kazandırılması oldukça önemlidir. Ancak yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlara göre besin etiketinde yer alan bilgilerin tüketiciye satın alma esnasında bir etkisi olmadığı sonucu ortaya çıkmıştır (Vasiljevic vd., 2015).

Son zamanlarda tüketiciler sağlıklı beslenmeye daha fazla değer vermektedir. Yapılan pek çok çalışmada bazı hastalıkların (kalp hastalıkları, inme, insülin bağımsız diabetes mellitus, ateroskleroz) ölüm nedeniyle beslenme arasında bağlantı olduğu tespit edilmiştir (Hacıoğlu ve Kurt, 2012). Evrensel olarak, sağlıklı doğal ürünleri ifade edebilmek açısından belirteçler söylenmiştir. Söylenen belirteçler; fonksiyonel gıdalar, nutrasötik gıdalar, farmasötik gıdalar, tasarımcı gıdalar, farmafoods, vitafoods, foodaceutical şeklindedir (Roberfroid, 2000).

Sağlıklı atıştırmalıklar, şeker oranı ve sodyum miktarı düşük, mikro ögeler açısından zengin, yağ düzeyi kısıtlanmış, aroma ve renklendirici bulunmayan ürünler olarak tabir edilmektedir (Neyzi ve Ertuğrul, 2011). Ancak, pek çok ürün “fit” tabiri ile satışa sunulmasına rağmen besin içerikleri nedeniyle bu tanımlamaya uymamaktadır.

Bu araştırmanın amacı, piyasada bulunan ve tüketimi günden güne artan fit bar ürünlerindeki HMF miktarını ve bu fit barlarda HMF biyoerişilebilirliğini belirlemektir.

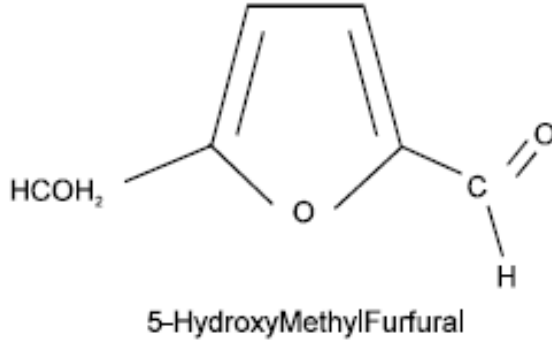
İKİNCİ BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. HMF

Hidroksimetil furfural ($C_6H_6O_3$)' ın moleköl ağırlığı 126,11 g/mol ve yoğunluğu 1,29 g/cm³ dür. (Ames, 1992). Besinlerde renk değişimine yol açan enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının etkisi olarak HMF, Maillard reaksiyonunun bir ara ürünü olarak meydana gelmektedir.

Gelişen dünyada üretilen ürünlerin de çeşitleri hızla artmaktadır. Bu durumun oluşması ile de besin maddelerinin tüketiciye ulaşana kadar geçen aşamalarında çeşitli bulaşlar meydana gelebilmektedir. Milyonlarca insan bu bulaşlar sebebiyle hastalanmaktadır (Demirdağ ve Yılmaz, 2009). HMF oluşumunda aromatik alkol, aromatik aldehit ve furan halkası bulunmaktadır. HMF kimyasal modeli Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: HMF'nin Kimyasal Yapısı

HMF'nin insanlarda yaratabileceği olumsuz etkiler henüz bir kesinlik kazanmamıştır ve bu konu için hazırlanan raporlar birbiri ile eşleşmeyebilmektedir. Bireylerin yüksek miktarda HMF içeren besinleri tüketmesi sağlık açısından risk oluşturup oluşturmadığı netlik kazanamamıştır. Ancak bu belirsizlik sebebiyle de HMF'nin ürünlerde yer alması istenilen bir durum değildir (Morales vd., 2009).

Biyokütle temelli karbonhidratları, eski tip petrol bazlı endüstriyel kimyasal teknoloji ile bir araya getiren ara ürün 5-HMF'dir. Gelecekte, günümüzde kullanılan plastik ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılan maddelerin yapı taşlarının yerini 5-HMF alabilir (Rout, 2016).

Naturel ürünlerden balda HMF az miktarda yer alabilmektedir. Meyvelerin naturel yapısında veya ısıtılma işlemi görmemiş meyve suyu içeriklerinde HMF yer almamaktadır. Ancak ısıtılma işlemi görmüş bal, reçel, pekmez, meyve suyu gibi besin maddelerinde HMF oluşumu görülebilmektedir.

Besinlerin ısıtılma işlemi görmemesinin temel nedenlerinden biri kontamine mikroorganizmaları yok etmektir. Ancak besinlerin ısıtılma işlemi görmesi durumu yapılarını bozabilmektedir. Bozulan yapılar neticesinde bazı kimyasal maddeler gelişebilmektedir. Isıtılma işlemi esnasında veya besinlerin depolanmasında meydana gelen bileşenlerden bir tanesi de HMF'dir. HMF, karbonhidratların ısıtılma işlemi görmesi ile oluşmaktadır. Bazı besinlerde HMF miktarı ile ilgili Türk Gıda Kodeksi'nin tebliğlerinde HMF miktarı için sınırlandırılmış değerler yer almaktadır. HMF, maillard reaksiyonu neticesinde ara ürün olarak veya ısıtılma işlemi neticesinde besin maddelerinde oluşabilmektedir

HMF, şekerlerin dehidrasyonu veya aminoasitlerle tepkimeye girmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Isıtılma işlemi esnasında sıcaklık faktörü ve organik asit katalizörlüğünde, şeker içeriği ve aminoasitler arasında meydana gelen reaksiyon sonucu melanoidinler oluşmakta ve beraberinde de besinlerin renklerinde esmerleşme görülmektedir.

Besinlerde meydana gelen HMF oranı karbonhidrat miktarı yüksek olan ve ısıtılma işlemi uygulamaları ile paralellik göstermektedir. Karamel ve bal gibi içerikler HMF oluşumunun referanslarıdır (Capuano ve Fogliano, 2011).

Melanoidinlerin ortaya çıkmasında, Maillard tepkimesi, karamelizasyon ve askorbik asit oksidasyonu dahil üç farklı sistem söz konusudur. Ara ürün olarak meydana gelen HMF, bu üç sistemden maillard tepkimesinde ve karamelizasyon neticesinde meydana gelmektedir.

Besinlerin tüketiciye ulaşana kadar özellikle de saklama ve depolama aşamalarında besinlerin kalitesinin düşmesine sebep olan farklılıklar meydana gelebilmektedir. Bu iki önemli aşamada kaliteyi düşüren en önemli tepkime Maillard reaksiyonudur. HMF maillard reaksiyonu sebebiyle oluştuğu için de HMF miktarı baz alınarak besinlerde oluşan farklılıklar gözlenebilmektedir (T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Trabzon İl Kontrol Müdürlüğü, Aylık Haber Bülteni, 2008).

Mutajenik ve DNA'nın yapısına olumsuz etki gösterdiğine yönelik yapılan araştırmalarda HMF'nin mutasyona yol açıcı etki gösterdiği belirtilmiştir (Rufian-

Henares ve Cueva, 2008, Durling vd., 2009).Sıçanlar üzerinde yapılan araştırmalarda, fazla miktarda HMF uygulanarak sıçanlardaki etkisi gözlenmiş olup, HMF' nin sitotoksik etki yarattığı üst solunum yolunu etkileyerek, göz, deri ve mukoza zarında tahriş edici yansımalar oluşturduğu bulunmuştur (Teixido vd., 2006; Windsor vd., 2013; Doğan, 2013).Çalışmaların uygulandığı farelerde vücut kütlesi baz alındığında, oral yolla alınan HMF'nin öldürücü ölçüsünün kilogram başına 3,1 g olduğu bulunmuştur.

2.1.1. HMF Oluşumu

Asitli koşullarda hegzozun parçalanması ile veya ara ürün olarak Maillard reaksiyonunda HMF oluşmaktadır. Aromatik alkol, aromatik aldehit ve furan halkasın HMF'yi oluşturmaktadır.. Molekül ağırlığı 126,11 g/mol, yoğunluğu 1,29 g/cm³, kimyasal formülü C₆O₆H₃ şeklindedir (Alpözen, 2009).

Zaman, su aktivitesi, sıcaklık gibi parametreler doğrultusunda HMF oluşumu değişkenlik göstermektedir (Kuster, 1990). Katalizörün bulunmadığı ortam koşullarında HMF oluşumunda yavaşlama ve oluşum miktarında azalma gözlenir (Antal vd., 1990). Glukoz ve sü kroza oranla asidik ortam koşullarında HMF oluşum hassasiyeti daha fazladır. Lee ve Nagy (1990)'nin çalışmalarına istinaden, glukozun sü kroza nazaran HMF meydana getirmesinin 18,5 kat daha yavaş olduğu bulunmuştur. 50 °C ve pH 3,5'te glukozu nazaran 31,2 kat daha hızlıdır (Lee ve Nagy, 1990).Glukozun dehidratasyon vasıtası ile HMF'ye tarnsformasyonu gerçekteşemez. İlk adım olarak 3-deoksiglukozana (3-DG) benzeşmesi beklenir (Antal vd.,1990).

Diğer yandan, HMF'nin meydana gelmesinde münakaşaya yol açan bir diğer metod sü krozun sıcaklık faktörü tesirinde asit katalizörlüğu varlığında ya da yokluğuunda glukozidik bağların rahatça kopması ile serbest glukoz ve tepkimenin ara ürünü olan furuktofuronosil katyonunun meydana gelmesi ve artmış sıcaklık kuru sistemlerde bu katyonun seri olarak HMF' ye dönüşebilmesidir.Öte yandan methanolde az miktarda sıcaklık etkisiyle metil furuktofuronosil meydana gelir ve sü krozun yalnızca serbest glukoz olan bölümü 3-deoksiglukozan meydana getirerek HMF'ye değişmektedir. Sü krozdan termal yolla veya asit katalizörlüğuinde rahatça meydana gelen katyon sıcaklığın yükselmesi ve kuru şartlar altında HMF' ye değişirken, aminoasitlerin

bulunmasıyla fruktofuranosil amine değişebilmektedir (Perez-Locas ve Yaylayan, 2008).

2.1.2. HMF Oluşumunun İnhibisyonu

İçeriğinde sülfür barındıran örneğın ; L-sistein (Cys),N-asetil L-sistein (AcCys) amino asitlerin antioksidatif ve antitoksik tesirleri mevcuttur ve mutajen, karsinojen ve diğer toksik bileşiklerle direkt olarak tepkimeye bulunarak engelleyebilmektedirler (Friedman vd., 1990).

Doğal thiol bileşikleri sülfitle rotasyon yapması enzimatik veya enzimatik olmayan esmerleşmeyi engelleyebilirler. Bu tioller esmerleşme ile bağıntısı bulunan HMF, metilfurfural (MF) gib ara ürünlerin oluşumunu engelleyebilir (Naim vd., 1993).

Haleva-Toledo vd. (1999), aracılığıyla gerçekleştirilen çalışmada glikozdan HMF doğuşunu bulmak amacıyla arginin proteini barındıran ve barındırmayan Cys ve AcCys ile güçlendirilmiş pH skalası 3 ve 5 'e göre düzenlenmiş tampon çözeltilerle yapılmıştır. Yapılan çözeltiler 20 ml'lik kahverengi şişelerde 70 °C de 48 saat muhafaza edilmiştir. Cys ve AcCys'nin yarattığı etkiye bakıldığında iki çözeltide 2 pH değerinde de HMF azalmıştır. pH'ı 5 olan glukoz çözeltisinde 5-10 mM Cys ve AcCys mevcutluğunda HMF'nin meydana gelişi inhibe edilmiştir (Haleva-Toledo vd., 1999). Bu durumun etkisi şekerin amin reaksiyonlarında ara ürünlerin meydana gelişi sırasında ara ürünlerle tiyollerin SH grupları etkileşime geçerek HMF'nin meydana gelişini inhibe etmiş olabileceği düşünölmektedir. Bunların yanında levulinik asit dekompozisyonu ve bunun huminik asitlere polimerizasyonu, HMF'nin meydana gelişini düşüren en kritik etken olduğu belirtilmektedir.

N-Butanol, dioxin, polietilen glikol yapılarına benzer birtakım maddelerle gerçekleştirilen araştırmalarda HMF' nin levulinik aside parçalanarak HMF oranının düştüğü bulunmuştur. Çeşitli disakkaritler ve monosakkaritler ile fenilalaninin 98 °C'de 10 saat süren etkileşimi ile çalışma gerçekleştirilmiş ve HMF'nin meydana gelişinde azalma olduğu belirlenmiştir (Lewkowski vd., 2001). Furan bileşiklerinde tesir gösteren hidrolitik enzim grupları ve bilhassa mikroorganizmalar vasıtasıyla HMF miktarının düşürölebileceği düşüncesi oluşmuştur. Bu durumun meydana gelebilmesi için *Saccharomyces cerevisia* mayasının HMF oluşumunda tesir edebileceği ortaya sunulmuştur.

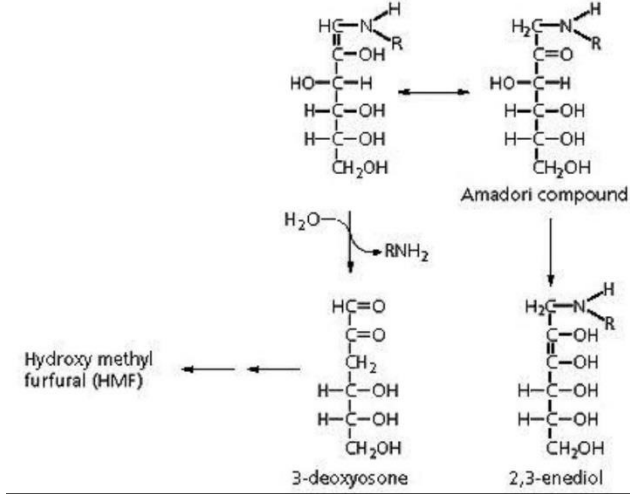
2.2. Maillard Reaksiyonu

Besinlerde meydana gelen renk değişimine yol açtığı bilinen en önemli enzimatik olmayan esmerleşme etkileşimleri karamelizasyon, askorbik asit degradasyonu ve Maillard reaksiyonudur (Burdurlu ve Karadeniz, 2002).

Furfurallar ve parçalanma ürünleri aminoasitlerle birleşerek aldimin ve ketaminleri oluştururken, bu ürünlerin de polimerizasyonu ile melanoidin pigmentleri denilen esmer renkli doymamış polimer ürünlerin oluşumu gerçekleşmektedir. Redükta nlar ise aminoasitlerle birleşip dekarboksilasyona uğrayarak aldehitleri meydana getirmektedir. Bu faz ise Strecker degradasyonudur (Ertugay, 1983).

Protein moleküllerinin içerisinde yer alan bağların sıcaklık tesiri altında daha dayanıklı hale gelmesi sebebiyle sindirilebilirliklerinin ve biyolojik değerliliğinin azaldığı kabul görmüştür (Wang vd., 1998).

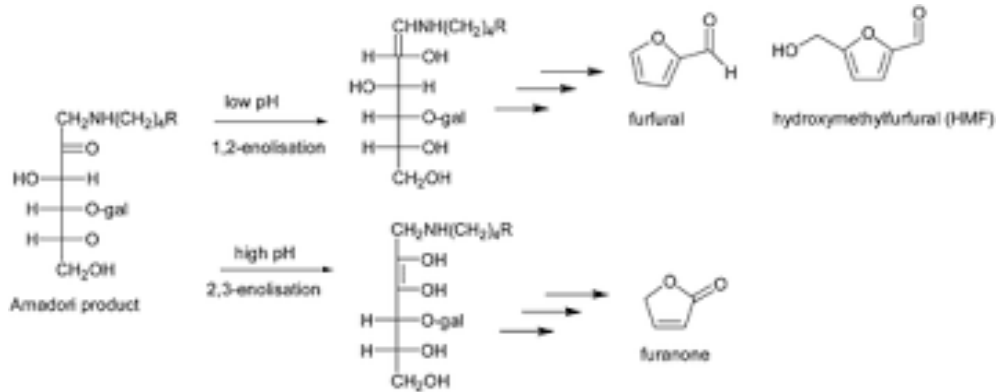
HMF'nin meydana gelmesinde Maillard reaksiyonu, aldehit keton ve indirgen şekerlerle, aminler, aminoasitler, peptitler ve proteinler arasında oluşan sıralı tepkimeler zinciridir. Protein ve peptitler amino asitlerin kökenidir. Pek çok besinde serbest olarak yer alabildiği gibi besinlerin tüketim öncesi aşamaları olan işlenmesi ve depolanması esnasında proteinlerin hidrolizi ile meydana gelebilmektedir. Maillard tepkimesinde amino asitlerin tepkimeye dahil olma üstünlükleri değişiklik göstermektedir. Yapılan çalışmalarda amino asitlerin karboksil grubunun amino grubunun aktivitesini inhibe edebileceği gösterilmektedir. Bu etkinin, karboksil grubu ile amino grubu arasındaki uzaklığa bağlı olduğu belirtilmektedir (Ekici, 2005). Serbest aminoasitler, bilhassa lizin ve arjinin, seri şekilde tepkimeye dahil olurlar. Aspartik ve glutamik asit daha yavaş reaksiyona girer (Steele, 2004). Maillard reaksiyonunda HMF oluşumu Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Maillard Reaksiyonunda HMF Oluşumu

Reaksiyona monosakkaritlerin yanında laktoz ve maltoz gibi indirgen disakkaritler de dahil olur. Laktoz ve maltozdan daha önce tepkimeye dahil olanlar ise heksozlardır. Laktoz ve maltoz indirgen şeker olma özelliği sebebiyle bu tepkimeye dahil olurken indirgen olmayan sakaroz bu reaksiyona direkt olarak dahil olamamaktadır. Bu reaksiyona şekerlerin katılma düzeni sırasıyla; riboz, ksiloz, arabinoz, mannoz, fruktoz, glukoz şeklinde söylenebilir (Alais ve Linden,1991).

Özellikle işleme tabi tutulmuş besinlerde bir kalite parametresi olarak önemli bir rol üstlenen Maillard reaksiyonunun önemli esmerleşme tepkimesi olarak baz alınır. indirgen şekerler ve amino grupları arasında gerçekleşmektedir ve esmerleşme düzeyi gıdanın bulunduğu ortam koşullarına göre değişmektedir (Batu vd.,2014). Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3:Enzimatik Olmayan Esmerleşmeler

Maillard reaksiyonunun ara basamaklarında oluşan mutajenik ve zararlı bileşiklerden yüksek oranda tesir eden HMF, gıdalarda görülen renk değişiminde tesir gösteren enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun belirtilerinde fazla ısıtma ve/veya depolama süresince doğacak olan bozucu değişimlerin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Taze besinlerde HMF değeri neredeyse sıfır olmaktadır (Spano vd., 2006).

2.2.1. Kimyasal Esmerleşme Reaksiyonlarının İnhibisyonu

Aminoasit içeren ve indirgen şeker bulunduran besinler ısıya tabir tutulduğunda, Maillard tepkimelerinin önüne geçmek oldukça güç olduğundan veyahut muhtemel olmadığı söylenmektedir. Süreç ve saklama sıcaklığının belirlenmiş sınırın aşağısında bulunması, bağıl nemin az olması, amino grubunun ya da karbonil grubunun inhibitör yardımıyla durdurulması ve glikozun parçalanmasının gerçekleşmesi gibi işlemlerin esmerleşme reaksiyonunu inhibe edebileceği veya tamamen durduramasa bile azaltabileceği bildirilmektedir (Burdurlu ve Karadeniz, 2003).

Besinlerde yer alan amino gruplarının formaldehit ile metilasyonu (Bolin ve Steele, 1987) ve D-glikoz oksidaz enzimi kullanılarak D-glikozun parçalanması ile esmerleşme tepkimelerini azalttığı bildirilmektedir (Daniel ve Whistler, 1985). Kuru besinlerde de kimyasal esmerleşme tepkimelerinin önüne geçebilmek amacıyla kükürtdioksit, sülfite veya sülfidril grubu içeren aminoasitlerin inhibitör olarak yararlanıldığı bildirilmektedir. Esmerleşmenin inhibisyonunun sağlanması ise bisülfitlerin indirgen şekerlerdeki aldehit 10 veya keton grubu ile NH₂ gruplarına göre 200-300 kat daha etkin tepkimeye dahil olması ile gerçekleşmektedir (Friedman ve Molnar-Perl, 1990).

Maillard esmerleşme tepkimesinin bloke edilebilmesi maksatıyla pH düzeyinin, aminoasitlerin, peptidlerin ve proteinlerin izoelektrik sınırının altına indirilmesi, sıcaklığın ısı işlem ve depolama zamanında alt düzeyde sabitlenmesi, sulandırma yapılabiliyorsa, örneğin su kullanılarak reaktanlar arasındaki açıklığın yükseltilmesi, indirgen şekerlerin yerine ise indirgen olmayan şekerlere öncelik verilmesi gerektiği bildirilmektedir (Richardson, 2001).

Mn (mangan) , Sn (kalay) gibi metal iyonlarının Maillard tepkimesini bloke ettiği, kimyasal olarak reaktif olmayan gaz kullanılarak ambalajlanan besinlerde ise mevcut

yerdeki oksijenin uzaklaştırılmasıyla lipit oksidasyonunun bloklandığı bu sayede de oksidasyon ürünlerinin aminoasitlerle tepkimeye katılmasının ve bu vasıta ile esmerleşmenin önlenmesi aktarılmaktadır (Eskin, 1990).

Serpen vd., (2007) aracılığıyla gerçekleştirilen bir çalışmada şeker şuruplarında var olan Maillard tepkimesi ürünleri üzerine stiren divinil propilen temelli reçinenin tesiri gözlemlenmiş ve reçinenin MRP'leri adsorbe ederek ürünlerdeki değerde düşme meydana getirdiği tespit edilmiştir. Düşük sıcaklık varlığının adsorpsiyonu daha efektif kıldığı görülmüştür.

2.3. Atıştırmalık Fit Barlar

Atıştırmalık fit barlar çoğu zaman meyve, tahıl ve kuruyemişlerden üretilen ve tüketicilere diyet lifi yönünden zengin, sağlıklı ve biyoaktif bileşenler sunan besin biçimleridir. Tüketicinin yanında rahatlıkla bulundurabileceği, besin değeri ve kalorisi yüksek olması sebebiyle fit bar ürünleri pazarda yerini bulmuştur. Fit bar ürünleri genellikle mısır veya bal şurubu ile entegre edilip ardından yoğunlaştırılarak bar modeli verilir (Verified Market Research, 2021).

Atıştırmalık fit bar ürünlerinde birkaç çeşit içerik bulunmaktadır. Bunlar; tahıl barları (granola, müsli vb.), enerji ve beslenme barları ve diğer ürünler olarak sıralanabilmektedir (Verified Market Research, 2021).

Enerji barlarını tahıl barlarından ayıran en önemli özellik ise daha fazla protein ve mikro besin ögesi içermesidir. Bir diğer farkı ise standart granola barları, porsiyon başına ortalama 1 g protein bulundururken, enerji barlarında bu değer 10 ila 20 g protein miktarına çıkabilmektedir. Enerji barlarında protein kaynakları genelde soya, yumurta, jelatin, süt ve kolajen olmaktadır. Enerji barlarının bazılarında protein ve enerji içeriğini arttırmak amacıyla yağlı tohumlar eklenebilmektedir. Ayrıca enerji barlarının bazıları C vitamini, B vitaminleri, kalsiyum, çinko ve demir gibi mineraller ile zenginleştirilebilmektedir (Adams, 2021).

Atıştırmalık ürünlerin üretiminde fırınlama veya soğuk şekillendirme kullanılabilmektedir. Üretimde kullanılan yöntemlerde kuru ve yağ içerikler birlikte harmanlanır. Harmanlanma sonrası elde edilen karışım gramajlarına göre pişirme işlemi gerçekleştirilir. Zaman ve sıcaklık gibi önemli kaideler, tamamlanmış besinlerin belirli özelliklerine göre değişiklik meydana getirebilmektedir. Soğuk haldeyken

biçimlendirililen barların üretiminde kuru ve yaş olarak kullanılan içerikler birlikte harmanlanır ve meydana gelen karışım bir pişirmeye tabi tutulmaksızın istenen şekilde gramajlanır (Constantin ve Istrati, 2018). Enerji ve tahıl barlarının ikisi için de kaplama, kurutma vb. gibi ilave uygulamalar yapılabileceği için paketleme kısmı her zaman son aşamadır (Constantin ve Istrati, 2018).

2.3.1. Atıştırılabilir Fit Barların Üretiminde Nitelik Parametreleri ve Önemli Kaideler

Tüm ürünlerde kalite önemli bir yer tutmaktadır. Kalite unsurunun temeli hammadde ile gerçekleşir. Önemli olmasının nedeni ise tüketiciler besinlerde oluşabilecek kontaminasyonlara karşı oldukça duyarlıdır. Besinlerin üretiminde kontaminasyon meydana gelmesi için pek çok riskli adım mevcuttur. Besinler temel olarak üç sebep ile kontaminasyona uğramaktadır (Pala ve Saygı, 1983; Pala ve Saygı, 1993; Cemeroğlu, 2004; Hammond vd., 2015)

•**Fiziksel Değişiklikler:** aw, sıcaklık, mekanik etkiler ve standart dışı taşıma, depolama)

•**Biyolojik Faktörler:** mikrobiyolojik (bakteriler, mayalar, küfler) ve makrobiyolojik (kemirgenler, böcekler, kuşlar, parazitler)

•**Kimyasal, Biyokimyasal Faktörler:** mikrobiyal olmayan veya enzimatik değişimler (oksidasyon, yağların bozulması (rancidity) ve endojen doku enzimlerinin aktivasyonu)

Besinlerin tamamının içerisinde su mevcuttur besinlerdeki su ise iki farklı durumda yer almaktadır; bunlar, serbest ve bağlı olduğu durumlardır. Bağlı su ifadesinde su aktivitesinin düşük olması ifade edilmektedir. Su aktivitesinde ise besinlerin içerisinde yer alan suyun buhar basıncının eş sıcaklıktaki saf halde bulunan suyun buhar basıncına oranı ifade edilir. Su aktivite miktarına göre besinler gruplandırılmaktadır (Pala ve Saygı, 1983 ve 1993; Cemeroğlu, 2004).

Besinlerin depolanması esnasında, enzimatik esmerleşme ve nonenzimatik esmerleşme tepkimeleri, lipid oksidasyonu (otooksidasyon), mikrobiyolojik farklılıklar niteliğe tesir eden dört temel grup varyasyonlardır (Pala ve Saygı, 1983).

Ancak besinlerde meydana gelen bu mikrobiyolojik bozulmalar önlenebilir. Önlemek amacıyla uygulanan yöntemlerde ise hammadde seçiminde daha kaliteli kaynakların kullanımı, uygun saklama koşulları, raf ömrüne göre doğru sıralama gerçekleştirmek ve en önemlisi de HACCP sistemlerinin kullanılması, hijyen standartlarının doğruluğu, ürünün ne olduğuna bağlı diğer değişkenlerin kontrolünün sağlanması gibidir (Pala ve Saygı, 1983; Karanina ve Selezneva, 2018; Andress ve Harrison, 2011).

Özünde besinlerin kontaminasyonunun hangi risk faktörleri ile tetiklendiği ve bunu korumak maksatıyla uyulması ve uygulanması gereken yöntemlerin doğru ilerletilmesi bilinmelidir. Her türlü kontaminasyonlardan arındırılmış ve tüketim için uygun şartlar sağlanmış besinlere “Güvenilir Gıda” tabiri kullanılmaktadır (Hammond vd., 2015).

Kaliteli ürün kelimesi oldukça komplikedir. Kalite kelimesinin detayında aslında ürünlerin hijyeni, teknolojik açıdan değerlendirilmesi ve duyuşal fonksiyonlara hitabı açısından geniş bir yelpaze içerir. Üretim esnasında kaliteyi arttırmaya yönelik atılan tüm adımlar son ürünün kalitesine etki eder. Kaliteli bir ürünün garantisini sağlamak amacıyla besin kontrol servisi ve güvenilir kontrol yöntemlerine sahip olmak gereklidir. Hammaddelerin niteliği, depolama esnasında geçen zaman, bozulmaya yatkınlık, kontaminasyonların bulunması ihtimali ve beslenmeyi doğrudan tetikleme etkenleri ve ürünlerin genel duyuşal kalitesi gibi faktörlere dayanır (Cemeroğlu, 2004).

Ürünlerin kalite standartlarında en önemli etkenlerden sıcaklık faktörü söylenebilir. Ürünlerin hasat veya kesimden sonra sıcaklıklarının en uygun saklama koşullarına hitap edecek şekilde ayarlanması gerekmektedir. Bu koşulların sağlanması ürünlerin besin değerini korumak ve pazarlama koşullarını iyileştirmek için elzemdir. Ürünlerin üretim aşamasında kullanılan sıcaklık parametresi değerleri ürünün en etkin kalite standartını belirler (Pala ve Saygı, 1993; Cemeroğlu, 2004).

Atıştırmalık fit bar ürünlerinden olan meyve barları tüketiciye ulaşana kadar geçen süreçte tüm önemli özelliklerini sabit şekilde koruyabilmelidir. Uygun koşullar sağlandığında dahi ürünler kendi içinde de bozulmaya uğrayabilir, bu durum yalnızca kalite parametresine engel olmaz aynı zamanda ürünün tüketimini de azaltır hatta tüketilmemesine yol açabilir (Karakaş ve Tontul, 2021). Atıştırmalık fit barları üç temel grupta inceleyecek olursak bu grupta sırasıyla yer alan içerikler;

1. Sağlık ve zindelik atıştırmalıkları,

2. Organik atıştırılmalık barlar,

3. Enerji ve beslenme barları

Atıştırılmalık barlarda baz olarak mısır, yulaf,pirinç veya proteinler gibi temel tahıllar , kabuklu kuruyemişler kullanılarak üretilir ve mikrobesein ögeleri, ilave besin maddeleri eklentileriyle de içerikleri dolgunlaştırılır (Gonzales ve Draganchuk, 2003; Brufau vd., 2006; Alaşalvar ve Shahidi, 2008; Aramouni ve Abu-Ghoush, 2011; Parn, 2015).

2.4. HMF Oluşumunun Etkisi

Gıda maddelerinde oluşan HMF belirli bir miktarın üzerine ulaştığında besinlerde renk değişimi meydana gelir. Esmerleşme reaksiyonu sebebiyle oluşan bu değişim yalnızca renk olarak değil aynı zamanda tat ve kokuda da değişim yaratmaktadır. Oluşturduğu olumsuz etkilerin ışığında besinlerin içeriğinde yer alan HMF düzeyi sınırlandırılmış bulunmaktadır (Telatar, 1985).

Isıl işleme tabi tutulmuş besinlerde HMF düşük yoğunlukta bulunan bir ara üründür. Ancak tüketicinin genel beslenme rutinine bağlı olarak aldığı HMF düzeyi yüksek seviyelere çıkabilmektedir. Tahminlere göre beslenme yoluyla bir besinden günlük ortalama 5-10 mg HMF alınabilmektedir (Arribas-Lorenzo vd., 2010).

HMF bir besinin kalitesinde ve tazeliğinde elzem bir değişkenidir. Birçok gıdada HMF oluşum miktarı, ısıl işlem uygulamasının doğruluğunun anlaşılabilmesi için de önemli bir belirtidir (Baldwin vd., 1994). Depolama süresi uzadıkça ürünlerin içerisinde yer alan HMF miktarında artış gözlenebilmektedir (Cemeroğlu ve Karadeniz., 2004).

Yüksek yoğunlukta HMF tüketilmesi yarattığı zehirleyici etkisinin yanında ayrıca deri ve mukoza zarında, göz , üst solunum yolunda da sorunlara yol açabilmektedir (Ulbricht vd., 1984).

Delgado-Andrade vd., (2008) insan intestinal hücre kültür modeli (Caco2 cell line) vasıtasıyla yapılan çalışmada, hücreler fazla HMF yoğunluğu ile karşı karşıya bırakıldığında, HMF'nin absorpsiyon ve taşınımının daha şiddetli gerçekleştiği görülmüştür.İlave olarak bu konuda çalışma sürdürenlerin bildirdiğine göre besin bileşenlerinin özellikle de lif miktarının HMF tüketimini yüksek miktarda etkilediği görülmüştür (Boopathy vd., 1993).

Yapılan bazı farklı çalışmalarda HMF'nin etkileri arasında hücre büyümesini bloke etmesi, sitotoksik olarak tesir ettiği, tümör oluşumunu ve gelişimini arttırdığı belirtilmiştir. Kobay fareler kullanılarak yapılan bir araştırmada, 1260 – 3150 mg HMF verilmesinin deride tahrişler meydana getirdiği ve ten tümörünü şiddetlendirdiği, 200 mg/kg beden kütlesi temelinde de karaciğer tümörünün oluştuğu söylenmiştir (Oral vd., 2006).

2.4.1. HMF ve Furfural

Maillard tepkimesinin ileri seviyelerinde ara ürün olarak meydana gelen ve oluşması istenmeyen bir diğer ürün ise furfuraldır. Özellikle de furfurallar karbonhidrat miktarı yüksek olan ürünlerin ısıtılma işlemi esnasında uygulanan seviyesini ve saklama koşullarının etkisini incelemek için ölçülmektedir (Rada-Mendoza vd., 2004; RamírezJiménez vd., 2001). Besinlerde oluşan HMF yoğunluğu 1 g/kg seviyesinin bile üzerinde kalabilen çeşitli bir yelpazeye sahiptir genelde bu değerlere karamel ve kuru meyvelerde rastlanmaktadır (Akkan vd., 2001; Ibarz vd., 2000; Rada-Mendoza vd., 2004). Tablo 2.1'de 19 farklı besin üzerinden HMF miktarı belirtilmiştir.

Tablo 2.1: Birtakım Besin İçeriklerinin HMF Düzeyi

Besinler	HMF Düzeyi (mg/kg)
Kahve	100-1900
Kahve (instant)	400-4100
Kahve (kafeinsiz)	430-494
Malt	100-6300
Arpa	100-1200
Bal	10.4-58.8
Bira	3.0-9.2 ^a
Reçel	5.5-37.7
Meyve suları	2.0-22.0
Şarap (kırmızı)	1.0-1.3 ^a
Bisküvi	0.5-74.5
Ekmek (beyaz)	3.4-68.8
Ekmek (kızartılmış)	11.8-87.7
Ekmek (atıştırmalık)	2.2-10.0
Kahvaltılık tahıllar	6.9-240.5
Bebek gıdaları (süt-bazlı)	0.18-0.25
Bebek gıdaları (tahıl-bazlı)	0-57.18
Kurutulmuş meyveler	25-2900
Balzemik sirke	316.4-35251.3

^a mg/L.

Kaynak: Capuano ve Fogliano, 2011

2.4.2. HMF ve Furfural Sistemi

Isıl işlem esnasında uygulana ısı şiddetine bağlı olarak besinlerin içerisindeki şekerler iki tepkime basamağını izleyerek furfural bileşiklerine parçalanır. İki basamakta da ilk adım sakkaroz hidrolizini içermektedir. Adımlardan ilki karamelizasyon tepkimesidir; indirgen karbonhidratlar olarak bilhassa maltoz ve maltorioz bulunan karbonhidratlar direkt olarak 1-2 enolizasyona maruz kalarak dehidrasyon ve siklizasyon tepkimeleri neticesinde furfurallar meydana gelmektedir (Kroh, 1994).

Sıradaki adım da, Amadori bileşiklerinden asidik şartlarda amino gruplarının meydana gelmesi, şeker kısmının enolizasyonu ve bunu takip eden aşamada 3-deoksiozon'un siklodehidrasyonu neticesinde furfurallar oluşmaktadır (Ferrer vd., 2002; Ramírez-Jiménez vd., 2001).

Kuru ve pirolitik şartlarda fruktoz veya sakkarozdan HMF'nin meydana gelebilmesi için başka bir sistem daha söylenmiştir. Söylenen sistemde şiddetli reaktivitede fruktofuranozil katyonunun meydana gelmesini sağlamak ve fruktofuranozil katyonunu direkt olarak etkileyecek şekilde HMF'ye değişmektedir (Perez-Locas ve Yaylayan, 2008).

Karamelizasyon tepkimesinde indirgen karbonhidratlarda hemiasetal halkasının açılması ile başlar devamında ise izomerik karbonhidratların meydana gelmesine neden olan asit ve bazlar vasıtasıyla katalizlenen enolizasyon meydana gelir. Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein dönüşümü şeklinde adlandırılan şekerlerin ara-dönüşümü bunların enedioller tarafından meydana gelir ve izomerlerin oluşumu pH değerinin yükselmesi ile artış göstermektedir. İzomerik karbonhidratlar asit varlığında daha az miktarda oluşmaktadır. Dehidrasyon tepkimeleri ise alkali ortam varlığında, asidil ve nötral ortama nazaran daha yavaş gerçekleşir. Ancak bu ortamda da bazı parçalanma ürünleri oluşur bu ürünler asetol, asetoin ve diasetil gibidir. Bu ürünlerin tamamının tepkimeye girme sebebi kahverengi polimerler ve flavor bileşiklerin oluşumunu sağlamaktır (Olano ve Martínez-Castro, 2004).

Maillard tepkimesi ve karamelizasyon reaksiyonlarının ortak ürünü ise HMF'dir. Bu, glukoz ve fruktozun 1,2 enolizasyonundan elde edilen dehidrasyon ürünü olan 3-deoksiheksosuloz'dan oluşur (Ferrer vd., 2002; Kroh, 1994; Ramírez-Jiménez vd., 2001). Düşük seyreden pH düzeyinde hegzosların ana bozulma ürünü HMF'dir (Akkan vd., 2001; Espinosa Mansilla vd., 1992; Ferrer vd., 2002; Xu vd., 2003). 2-

furaldehit (F; furfural) ve 5-metilfurfural (MF; metilfurfural) temel olarak pentozlardan oluşmaktadır (Ameur vd., 2006; Olano ve Martínez-Castro, 2004; Villamiel vd., 2006).

Asıl olarak HMF taze ürünlerde ve işlem görmemiş besinlerde meydana gelmez ancak özellikle de karbonhidrat yönünden zengin olan ürünlerin ısı işleme tabi tutulması ve depolanma koşullarının uygunsuzluğunda şiddetle birikmeye başlamaktadır (Akkan vd., 2001; Ibarz vd., 2000; Rada-Mendoza vd., 2004). HMF'nin toksisitesi açısından değerlendirilen *in vitro* çalışmalardan alınan çelişkili ifadeler sebebiyle net bir değerlendirme oratay konulmamıştır (Cuzzoni vd., 1988; Janzowski vd., 2000; Lee vd., 1995). İfadeler çelişkili olmasına rağmen ara ürün olan HMF bulunması istenmeyen bir bileşiktir (Ameur vd., 2006).

2.5. 5-Hidroksimetilfurfural

5-Hidroksimetilfurfural (HMF) oluşumunda besinlerin ısı işleme tabi tutulma aşamasında Maillard reaksiyonunun bir ara ürünü olarak oluşmaktadır. Besinlerde meydana gelen HMF'nin miktarı ise ürünlerin içeriğinde ne düzeyde karbonhidrat bulunduğu ile ilişkilendirilmiştir (Capuano vd., 2011).

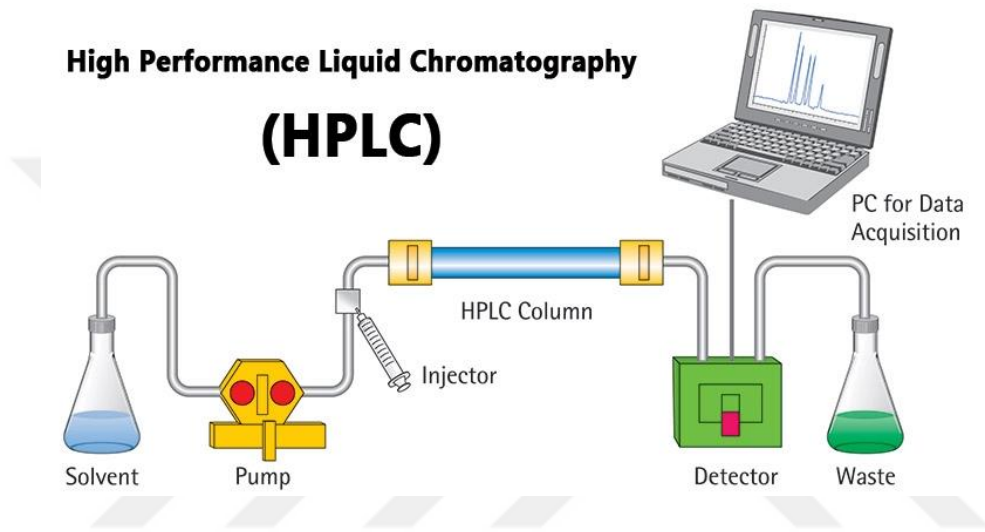
HMF, [5-(Hidroksimetil)-2-furaldehit, 5-HMF, 5-(hidroksimetil)-2-furankarbonal, 5-(hidroksimetil)-2-furfural, 5-hidroksimetil-2-formilfuran, 5-oksümetilfurfural, hidroksimetil furfuraldehid, CAS No.67-47-0, $C_1=C(OC(=C_1)C=O)CO$] düşük erime noktasına sahip (31,5-34 °C) hafif kokulu, sarı renkli; su, metanol, etanol, aseton, etil asetat, dimetilformamid içinde serbest çözünebilen bir kimyasaldır (Van Putten vd., 2013).

Tüketimi kolaylaştırması ve tüketiciye tat konusunda haz yaratan 5-HMF yarattığı olumsuz etkiler tespit edilince Avrupa Birliği'nde ürünlere ilave edilmesi kaldırılmıştır (Husøy vd., 2008).

2.5. HPLC Hakkında Genel Bilgiler

HPLC, besin maddelerinin tahlili amacıyla 1970 yıllarında uygulanmaya başlanıp sonrasında da en güvenilir yöntem olarak uygulanmaya devam edilmiştir. İlk kullanım amacı ise besinler içerisindeki mikotoksinin belirlenmesi gerekçesidir.

HPLC yöntemi temelde ayırma işlemidir. Çalışma prensibi olarak ise poröz bir gereç bulunduran kolona emsal karışım pompalanır ve bir mobil evre vasıtasıyla kolon süresince ilerler. Kolondan geçen çeşitli içeriklerin ayrılma eyleminde bulunarak farklı geçiş zamanlarına sahip olması sebebiyle ayrıca farklı tutunma zamanlarına da sahip olur ve en başta kolona dahil olma süreleri farklı olduğu için kolonu terk etme sürelerinde de fark oluşacaktır. Bu çalışma prensibi ile alınan örneklerin tahlili gerçekleştirilmektedir. HPLC sistemi Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4: HPLC Sistemi

2.5.1. Kromatografi Tanımı

Kromatografi birleşen içeriklerin sistemler arasındaki farklı geçişlerine bakılarak analiz etmek ve bazı durumlarda da miktarları belirlemek maksatıyla gerçekleştirilen ayırma işlemi temelli analitik bir yöntemdir.

Kromatogram, kromatografik tahlil sonucu oluşan bir grafiği temsil eder. Y-ekseni, fiziksel parametrelerin (absorbans, fluoresans, iletkenlik, akım, kırılma indisi vb.) değerlendirildiği dedektör, zaman kriterini belirten ise X-ekseni'dir.

Kromatografik yöntemlerinin tamamı durgun evre ve hareketli evreden oluşmaktadır. Durgun evre; bir düzeyde sabitlenmiş evreye denilmektedir. Hareketli evrede durgun evreden ilerleyen ve analiti içeren evreye denilmektedir. Karışım içerisinde yer alan unsurlar, akış içerisinde gaz veya sıvı evre ile durgun evre içerisinde

geçirilir. Bileşenlerin akış şiddetine orantılı olarak da kromatografik ayırma gerçekleşmiş olur (LoBrutto vd., 2007).

2.5.2 HPLC Cihazının Diğer Kromatografilere Kıyası

Farklı çeşitlerde kromatografi türleri bulunmaktadır. Ancak HPLC yönteminin diğer yöntemlerden daha avantajlı olmasına neden olan belirli unsurlar bulunmaktadır. Bunlar;

1. HPLC kolonu, yenilemeye gerek kalmadan birkaç defa uygulama yapılabilmektedir
2. Kolon içerisinde gerçekleşen ayırma stratejisi diğer yöntemlere kıyasla daha fazla çeşit göstermektedir.
3. Bu yöntemin kullanımında yöntemi gerçekleştiren kişinin kalifiyesi daha az etki gösterirken işlemin yinelenmesi daha fazladır.
4. Kantitatif çözümleme için de kullanılabilir.
5. Kısa sürede analiz gerçekleştirilmektedir
6. Diğer yöntemlere nazaran analizin hassaslığı daha şiddetlidir
7. Dedektörleri kullanılarak tayin edilebilir (Şeker, 2006).

2.6. Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne (2020/7) göre bal, “bitki nektarlarının, bitkilerin canlı kısımlarının salgularının veya bitkilerin canlı kısımları üzerinde yaşayan bitki emici böceklerin salgularının, bal arısı tarafından toplandıktan sonra kendine özgü maddelerle birleştirilerek değişikliğe uğrattığı, su içeriğini düşürdüğü ve petekte depolayarak olgunlaştırdığı, doğası gereği kristallenebilen doğal üründür” tabiri kullanılmıştır.

Türk Gıda Kodeksi'nin bal tebliğinde; “Fırıncılık veya sanayi balları hariç, diğer ballarda HMF miktarı 40 mg/kg'dan fazla olamaz. Ancak üretildiği bölge etiketinde belirtmek koşulu ile tropikal klima bölgeleri kaynaklı ballarda ve/veya bunların karışımında HMF oranı en fazla 80 mg/kg'dır.”

HMF değerleri fit barlar üzerine herhangi bir tebliğ bulunmadığı için bal tebliğinde yer alan HMF miktarı 40 mg/kg'dan fazla olamaz ibaresine göre kıyas edilmiştir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

3.1. Araştırmanın Amacı

Piyasada pek çok farklı içerik ve markada fit bar çeşitleri bulunmaktadır. Ancak bu ürünlerin gerek saklanması/depolanmasında, gerek ısıl işlem aşamasında belirli reaksiyonlar meydana gelebilmektedir. Maillard tepkimesi özellikle ısıl işlem uygulamalarında meydana gelmektedir (Urgu vd.,2017). Asitli ortam koşullarında heksozun parçalanması ile maillard tepkimesinin bir ara ürünü olarak HMF meydana gelmektedir (Batu vd., 2014). HMF bir kalite belirteçidir aynı zamanda da zararlı farklı bileşklere de dönüşmektedir (Metin, 2014). Bu araştırmanın temel amacı piyasada bulunan bazı fit bar ürünlerinde HMF miktarının ve *in vitro* insan sindirim modeli kullanılarak HMF biyoerişilebilirliklerinin belirlenmesi ve karşılaştırılmasıdır.

3.2. Araştırma Zamanı, Yeri ve Örnekler

İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi laboratuvarlarında gerçekleştirilen bu araştırma 2022 yılının Eylül – Ekim ayları sırasında AR-GE kimya laboratuvarında yapılmıştır. Bu çalışma için İstanbul genelinde farklı marka ve içerikleri barındıran 26 adet fit bar örneği toplandı. Örneklerde bulunan HMF miktarı HPLC yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

3.3. Kullanılan Cihazlar ve Standartların Hazırlanması

Araştırma sırasında kullanılan ekipmanlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Analizde Kullanılan Cihazlar

Analizde Kullanılan Cihaz	Markası
HPLC	UFLC-Shimadzu
Analitik Terazî	Radwag – AS 220R2
Otomatik Pipet	Axypet
Şiringa	Tibset
Şiringa Filtresi	ISOLAB (25mm)
Çalkalamalı Su Banyosu	Lab Companion
Santrifüj	Hitachi CR22N
Vortex Karıştırıcı	Biobase
Su Destilasyon Cihazı	Direct-Q 3 UV ultrapure
Beherglas	ISOLAB
Deney Tüpleri	ISOLAB
Vial Tüpler	ISOLAB
Buzdolabı	Uğur

Analiz esnasında kullanılan tüm çözeltiler çalışmanın aktive olacağı zaman hazırlandı. Hazır hale getirilen karışımlar süzme cihazından süzülerek gazı ultrasonik su banyosunda alındı ve sonrasında kullanıldı.

1- Çözelti Hidroklorik Asit (HCl) (0,1 N): 1 L' lik balon jojeiçerisine 8,28 mL hidroklorik asit katıldı ve ardından hacim saf su ile tamamlandı.

2- Standart HMF Stok Çözeltisi(100 mg/L): 100 mL' lik balon joje içeresine 10 mg olarak tartılan HMF standardı katıldı. Çözelti hacmine tamamlandı.

3.4. Analizi Yapılan Malzeme Listesi ve Miktarları

Tablo 3.2'de araştırmaya dahil edilen 26 ürünün beyan edilen içerikleri ve menşeleri verilmiştir.

Tablo 3.2: Araştırmaya Dahil Edilen Ürünlerin İçeriği ve Menşei

Ürün	İçerik	Menşei
1.Ürün	Yulaf ezmesi %36, tuz,yer fıstığı %17,3, elma suyu konsantresi, zeytinyağı, fındık %9,1, tam tahıllı gevrek, hurma özü, badem %4, tereyağı (süt ürünü)	Türkiye
2.Ürün	Yulaf ezmesi %51, zeytinyağı bitter çikolata %14,3, şeker, kakao,hurma özü, kakao yağı, dekstroz, aroma verici (vanilin),kakao kitlesi, kakao kuru maddesi en az %70'tir.Tam buğday gevreği, elma suyu konsantresi, tereyağı (süt ürünü), tuz, emülgatör (ayçiçek lesitini).	Türkiye
3.Ürün	Yulaf ezmesi %50, tam buğday gevreği ,zeytinyağı, , ay çekirdeği, hurma özü %7,6, tarçın, elma suyu konsantresi, kuru dut %3,2, haşhaş, tereyağı (süt ürünü), keçiyoynuzu tozu %0,3, tuz, keten tohumu.	Türkiye
4.Ürün	Hurma, süt proteini konsantresi, hindiba kökü lifi (inülin), kakao kitlesi (kakao yağı, kakao) %10, whey protein konsantresi, fındık %5, kaka tozu %4,deniz tuzu, B6 vitamin.	Türkiye
5.Ürün	Hurma, toz tarçın (%1,2), peynir altı suyu proteini konsantresi, hindiba kökü lifi (inülin), süt proteini konsantresi ve kakao kitlesi (kakao yağı, kakao), B6 vitamini.	Türkiye
6.Ürün	Hurma, yer fıstığı %12, keçiyoynuz unu, hindistan cevizi unu, kakao kitlesi (kakao yağı, kakao) %5, kakao tozu %5, hindiba kökü lifi (inülin), deniz tuzu, fındık %12, badem %6.	Türkiye
7.Ürün	Yer fıstığı %5,Hurma, Hindistan cevizi unu, keçiyoynuzu unu, kakao kitlesi (kakao yağı, kakao) %8, fındık %5, Antep fıstığı %20, kakao tozu %4, hindiba kökü lifi (inülin), deniz tuzu.	Türkiye
8.Ürün	Elma 69,5% çilek 30,0% limon püresi 0,5% propolis (%10) 100 g 64 mg propolis bulunur.	Türkiye
9.Ürün	Elma %69,5, böğürtlen %15, vişne %15, limon püresi %0,5.	Türkiye
10.Ürün	Badem (%60), şeker, süzme çam balı (%3).	Türkiye
11.Ürün	Fındık içi, şeker, süzme bal.	Türkiye
12.Ürün	Hurma, yumurta beyazı %32, badem (%16), kakao kitlesi (%12) (kakao tozu, kakao yağı), hurma özü, doğal badem aroması.	Türkiye
13.Ürün	Hurma, antep fıstığı (%19), nohut unu, kakao kitlesi (%7) (kakao tozu, kakao yağı), hindiba kökü lifi, fındık.	Türkiye
14.Ürün	Hurma, fındık (%16), kakao kitlesi (%7) (kakao tozu, kakao yağı), hindiba kökü lifi, nohut unu, doğal fındık aroması.	Türkiye
15.Ürün	Kakao kitlesi (%7) (kakao yağı ,kakao tozu,) Hurma, yer fıstığı (%25), hindiba kökü lifi, nohut unu, deniz tuzu.	Türkiye
16.Ürün	Hurma, yumurta beyazı (%32), hurma özü, kaju, kakao kitlesi (%13) (kakao tozu, kakao yağı), doğal kakao aroması.	Türkiye
17.Ürün	Tam buğday %13,4, pirinç , pirinç unu ,mısır irmiği, yağsız süttozu, şeker ,glukoz şurubu ,bitkisel yağlar (ayçiçek ,hindistancevizi) , asitlik düzenleyici (sitrik asit),renklendirici (karotenler),kırmızı meyveler %8,1 [doğranmış kurutulmuş turna yemişi %4,1 (turna yemişi %2,5, şeker) (çilek (%1,5) ,(çilek tozu (%3), maltodekstrin ,dondurularak kurutulmuş çilek parçaları (%1)) , ,invert şeker şurubu ,arpa maltı ekstresi , tam tahıllı un %7,3 ,maltodekstrin ,tuz ,şeker şurubu (kısmen invert kahverengi şeker şurubu ,melas) ,arpa paltı ekstresi (arpa ,arpa maltı) ,kakao yağı doğal aroma vericiler (vanilya ,çilek) , nem verici (gliserol) , emülgatör (ayçiçek lesitini) ,asitlik düzenleyici (sitrik asit) ,antioksidanlar (alfa-tokoferol ,tokoferolce zengin ekstrakt) .	Fransa
18.Ürün	Tam buğday (%17,1), mısır irmiği ,tam buğday unu (8,6), pirinç, tam yulaf (%9), prinç unu), glikoz şurubu, nem vericiler (gliserol, sorbitol), şeker yağsız süt tozu, kakao yağı, kakao kitlesi, süt yağı, bitkisel yağ (ayçiçek), emülgatörler, (soya lesitini, poligserol polirisinoleat), doğal aroma verici (vanilya),şeker, sütlü çikolata (%14), invert şeker şurubu, renklendirici (karotenler), arpa maltı ekstresi, karamel parçacıkları (%4), [şeker, glukoz şurubu, şekerli koyulaştırılmış yağsız süt (süt şeker), süt yağı, krema tozu (süt ürünü), tuz, emülgatör (ayçiçek lesitini), tuz arpa maltı ekstresi, (arpa,arpa maltı), kısmen invert kahverengi şeker şurubu, emülgatör (ayçiçek lesitini), melas, doğal aroma verici, antioksidonlar (tokoferolce zengin ekstrakt, alfa-tokoferol), Vitaminler ve mineraller, Demir, Pantotenik asit, Folik asit, Riboflavin, Vitamin B6, Nisain, kalsiyum,	Fransa

Tablo 3.2: Araştırmaya Dahil Edilen Ürünlerin İçeriği ve Menşei (Devamı)

19.Ürün	Tam buğday (%13,4), maltodekstrin, pirinç, tam yulaf gevreği (%13,2), tam buğday unu (%7,3), mısır irmiği, şeker, , bitkisel yağlar (hindistancevizi, ayçiçek), kırmızı meyveler (%8,1) [(doğranmış kurutulmuş turna yemişi (%4,1) (şeker ,turna yemişi (%2,5,)), (çilek tozu (%3) (çilek (%1,5), , asitlik düzenleyici (sitrik asit)), dondurularak kurutulmuş çilek parçacıkları (%1)], pirinç unu, invert şeker şurubu, yağsız süttozu, maltodekstrin, arpa maltı ekstresi, nem verici (gliserol), , tuz, glukoz şurubu , şeker şurubu (kısmen invert kahverengi şeker şurubu, melas), arpa maltı ekstresi (arpa, arpa maltı), kakao yağı, doğal aroma vericiler (vanilya, çilek), emülgatör (ayçiçek lesitini), asitlik düzenleyici (sitrik asit), antioksidanlar (tokoferolce zengin ekstrakt, alfa-tokoferol), renklendirici (karotenler). Vitaminler Ve Mineraller; Vitamin B6, Pantotenik Asit, Folik Asit, Riboflavin, Demir, Niasin, Kalsiyum,	Fransa
20.Ürün	Siyah üzüm %11, Yer fıstığı %43, invert seker surubu, sarı üzüm %11, maltodekstrin, yulaf %5, bal %3, bitkisel yağ (palm), emülgatör (soya lesitini), pirinç patlagı	Türkiye
21.Ürün	Bal %3, Çig kabak çekirdeği %20, kavrulmuş badem %15, cranberry %15, invert seker surubu, yulaf %5, pirinç patlagı, seker, bitkisel yağ (palm), maltodekstrin, emülgatör (soya lesitini), kavrulmuş yer fıstığı %15.	Türkiye
22.Ürün	Findik %47, invert seker surubu, siyah üzüm %8, emülgatör (soya lesitini), yulaf %5, pirinç patlagı, bal %3, seker, bitkisel yağ (palm), maltodekstrin.	Türkiye
23.Ürün	Hurma dolgusu (54%), kavrulmuş fındık (38%), sarı leblebi, tarçın, tuz.	Türkiye
24.Ürün	Hurma, süt proteini konsantresi (21%), kakao kitlesi (13%), peynir altı suyu proteini konsantresi (9%), badem (4%), yağsız kako tozu, doğal badem aroma vericisi.	Türkiye
25.Ürün	Yağsız kakao tozu, Hurma, hurma özü, soya proteini konsantresi (%21), kakao kitlesi (%7), muz (%8), doğal muz aroma vericisi.	Türkiye
26.Ürün	Tahıllar [tam buğday (%), pirinç, tam buğday unu (%), tam yulaf gevreği (%), pirinç unu, mısır irmiği], glukoz şurubu, badem (%), bal (%), arpa maltı ekstresi, şeker, bitkisel yağ (ayçiçek), renklendirici (karotenler), nem vericiler (sorbitol, gliserol), dekstroz, arpa maltı ekstresi (arpa, arpa maltı), tuz, antioksidanlar (tokoferolce zengin ekstrakt, alfa-tokoferol), şeker şurubu (melas, kısmen invert kahverengi şeker şurubu), emülgatör (ayçiçek lesitini). Vitaminler ve mineraller: Riboflavin, Niasin, Demir, Pantotenik asit, Vitamin B6, Folik asit, Kalsiyum. [Fındık, antep fıstığı vb. çeşitleri, süt ve soya içerebilir.	Fransa

Tablo 3.3’de araştırmaya dahil edilen 26 ürünün karbonhidrat, protein, yağ ve şeker miktarlarının bulunduğu besin değeri tablosu verilmiştir.

Tablo 3.3: Araştırmaya Dahil Edilen Ürünlerin Besin Değeri Tablosu

Ürün	Enerji (kkal)	Karbonhidrat (100 g)	Protein (100 g)	Yağ (100 g)	Şeker (100 g)
1.Ürün	521	39	13	33	13
2.Ürün	472	51	9.4	23	16
3.Ürün	479	45	11	26	14
4.Ürün	345	38.9	25	7.3	28.4
5.Ürün	327	39.9	24.7	4.9	28.8
6.Ürün	362	47.4	12.1	10.5	32.1
7.Ürün	367	45.7	11.4	12.1	31.8
8.Ürün	340	85.88	1.99	0.14	64.54
9.ürün	342	85.7	1.47	0.04	67.7
10.Ürün	540	37	14	34.4	21
11.Ürün	230	20.24	3.60	13.20	43
12.Ürün	337	41.4	28.6	6	27
13.Ürün	333	46.3	8.3	13	31.5
14.Ürün	313	48.3	6.5	10.8	36.5
15.Ürün	325	45.5	8.8	14	33.25
16.Ürün	340	42.3	28.6	6	32.3
17.Ürün	398	66	6.8	11	24
18.Ürün	389	69	6.2	9.2	25
19.Ürün	398	66	6.8	11	24
20.Ürün	553	53.8	11.8	29.6	30.2
21.Ürün	504	39.7	17.1	29.4	26.8
22.Ürün	517	40.4	11.9	33.6	29.5
23.Ürün	458	46.6	9.3	24.3	35.6
24.Ürün	350	37.8	30	6	26
25.Ürün	371	39.6	22.5	11.2	30.2
26.Ürün	392	64	7.6	9.6	21

3.5. HMF Tayini

Fit bar örneklerinde bulunan HMF miktarı ve biyoerişilebilirliği HPLC yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

3.5.1. Örneklerin Hazırlanması ve Analiz

5 g/ml örnek 50 ml'lik falkon tüp içine alınır ve saf su ile hacmine tamamlanır. Homojen hale getirilir. Örnek 8000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilir. Santrifüj edilen supernatant 0,45 mikronluk selüloz asetat filtreden geçirilir ve HPLC'ye verilir.

3.5.2. HPLC Koşulları

Kolon: LUNA C-18 kolon (HMF)

Kolon sıcaklığı: 30 °C

Mobil faz: 92:8 Su:Metanol

Dedektör: HPLC-UV 284 nm

Enjeksiyon Hacmi: 20 µl

Akış Hızı: 1 ml/dakika.

3.6. *In Vitro* Biyoerişilebilirlik Analizi

Çalışmadaki fit bar ürünlerinde bulunan HMF'nin biyoerişilebilirliği, *in vitro* koşullarda insan sindirim sistemi modeli kullanılarak belirlendi. Analizi gerçekleştirmek için (Lee vd., 2016) tarafından önerilen yöntem bu çalışmaya uygun hale getirilerek kullanıldı. Çalışmada kullanılmak üzere ağız, mide, ince bağırsak ve safra solüsyonları hazırlandı.

Ağız Ortamı: 500 ml'lik erleninde, 8 ml üre (25 g/L), 15 g ürik asit, 1,7 ml NaCl (175,3 g/L), 280 mg a-amilaz ve 25 mg müsün deiyonize su ile çözüldü. Ardından hacim saf su ile tamamlandı ve pH yaklaşık $6,8 \pm 0,2$ olacak şekilde ayarlandı. Asitlik değerini istenen seviyede tutmak için HCl veya NaOH kullanıldı.

Mide Ortamı: 500 ml'lik erlende, 6,5 ml HCl (37 g/L), 18 ml CaCl₂·2H₂O (22,2 g/L), 3 g müsin, 2,5 g pepsin ve 1 g sığır serum albümini deiyonize su ile çözüldü. Ardından hacim saf su ile tamamlandı ve pH yaklaşık 1,5 ± 0,2 olacak şekilde ayarlandı. Asitlik değerini istenen seviyede tutmak için HCl veya NaOH kullanıldı.

İnce Bağırsak Ortamı: 500 ml'lik erlende, 6,3 ml KCl (89,6 g/L), 9 ml CaCl₂·2H₂O (22,2 g/L), 1 g pankreatin, 1,5 g lipaz ve 2 g sığır serum albümini deiyonize su ile çözüldü. Ardından hacim saf su ile tamamlandı ve pH yaklaşık 8 ± 0,2 olacak şekilde ayarlandı. Asitlik değerini istenen seviyede tutmak için HCl veya NaOH kullanıldı.

Safra: 500 ml'lik erlende, 68,3 ml NaHCO₃ (89,6 g/L), 10 ml CaCl₂·2H₂O (22,2 g/L), 30 g safra ve 1,8 g sığır serum albümini deiyonize su ile çözüldü. Ardından hacim saf su ile tamamlandı ve pH yaklaşık 7 ± 0,2 olacak şekilde ayarlandı. Asitlik değerini istenen seviyede tutmak için HCl veya NaOH kullanıldı.

3.6.1. *In Vitro* Sindirim

Analiz edilen her bir örnekten 5 gram tartıldı, ardından 50 ml falkon tüplere alındı. Üzerlerine 5 ml ağız solüsyonu eklendi. Homojen bir karışım elde etmek için falkon tüpleri vortex karıştırıcıda 1 dakika karıştırıldı. Ardından örnekler 5 dakika boyunca 37 °C'de inkübasyona bırakıldı. Bu aşama sonrasında, mide ortamını hazırlamak amacıyla 12 ml mide solüsyonu eklendi ve 2 saat boyunca 37 °C'de tekrar inkübasyona bırakıldı. İnce bağırsak ortamı için 10 ml ince bağırsak eriyik ve 5 ml safra eklendikten sonra tekrar 2 saat boyunca 37 °C sıcaklıkta çalkalamalı su banyosunda inkübasyona bırakıldı. Sindirim işleminin ardından örneklerin üzerine 50 ml'yi tamamlayacak şekilde ultra saf su ilave edildi. Sonrasında örnekler 8000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendi ve 0.45 µm CA filtre kullanılarak elendi, 1,5 ml'lik vial tüplere alındı. Ardından HPLC'ye enjekte edildi.

3.7. İstatistiksel Analizler

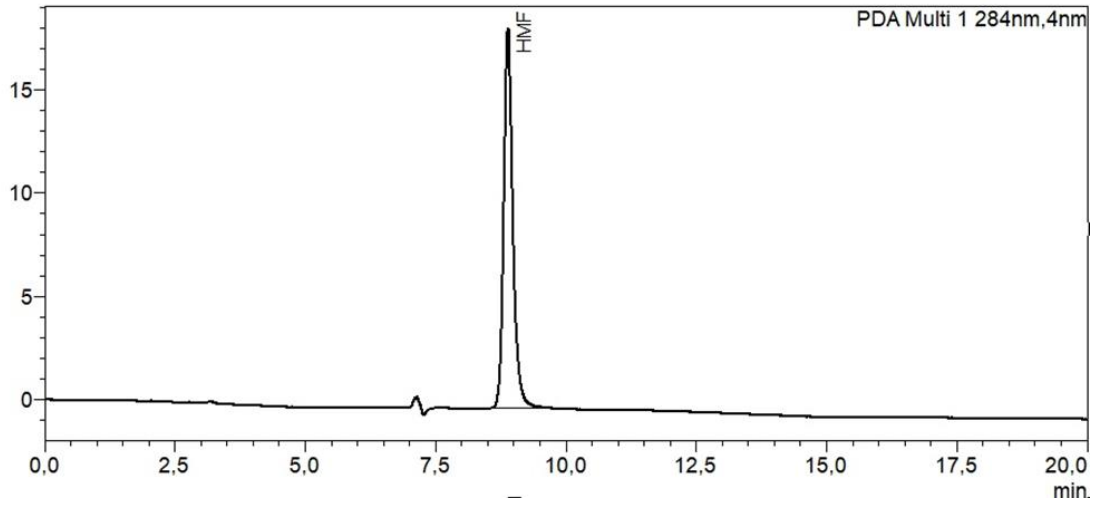
Her bir örnek üç defa analiz edildi. İstatistiksel analiz, tek yönlü varyans analizi (ANOVA, $p < 0,05$, Tukey testi) kullanılarak yapıldı. Gruplar arasındaki önemli farklılıklar istatistiksel olarak değerlendirildi. Tablolarda sunulan verilerin hepsi ortalama ± standart sapmadır (SS).

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

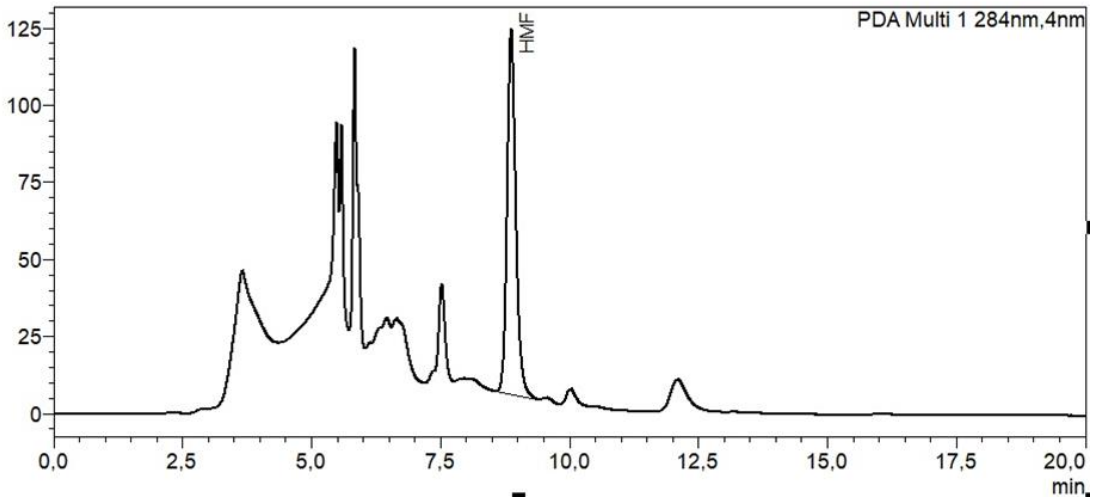
BULGULAR

4.1. Ürünlerin HMF Miktarı

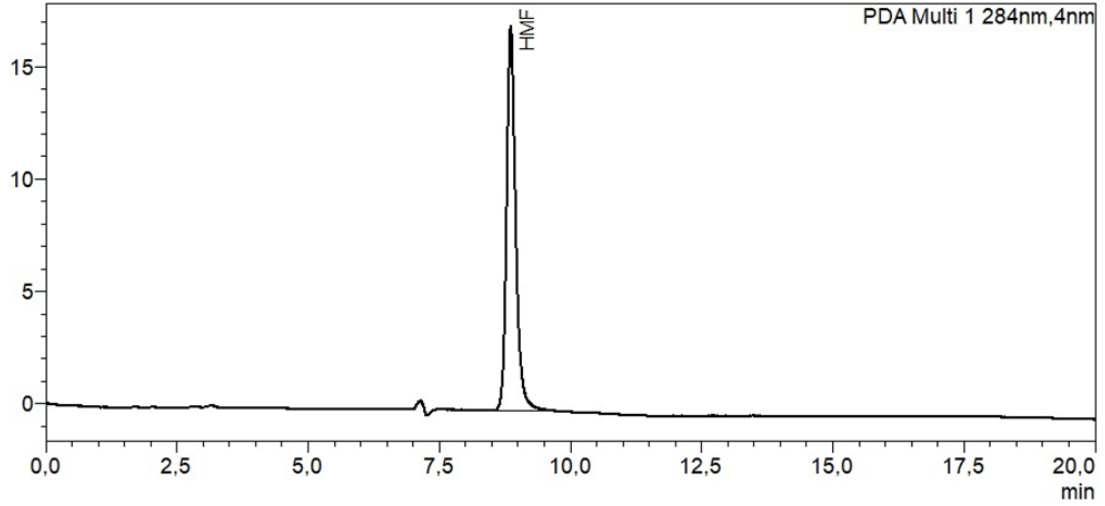
Marketlerden satın alınan fit bar örneklerinin HMF miktarları ölçülüp belirlenmiştir. Standart HMF, 8. örnek ve 11. örneğe ait HPLC kromatogramları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Standart HPLC Kromatogramı



Şekil 4.2: Örnek HPLC Kromatogramı



Şekil 4.3: Örnek HPLC Kromatogramı

4.1.2. Fit Bar Örneklerinin HMF Sonuçlarının Belirlenmesi

Fit bar örneklerinin HMF miktarları, HPLC yöntemiyle belirlenmiştir ve *in vitro* sindirime uğradıktan sonraki miktar tayini yapılmıştır. Fit bar örneklerinin HMF neticeleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Tablo 4.1. değerlendirildiğinde ürünlerin sindirim öncesi HMF düzeyleri 1,0 – 1295,2 mg/kg aralığındadır. Sindirim sonrası HMF düzeylerinin ise 4,6 – 1590 mg/kg aralığında olduğu görülmüştür. Fit barların HMF biyoerişilebilirliği değerleri ise % 83 – 987 aralığında tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi’nin bal tebliğinde HMF düzeyi için belirlenen sınır 40 mg/kg’dır. Araştırmaya dahil edilen ürünlerin HMF sonuçlarında 26 üründen 11’inde sindirim öncesi HMF düzeyi 40 mg/kg ‘ın üzerindedir. Sindirim sonrası HMF düzeylerinde ise 26 ürünün 14’ünde HMF düzeyi 40 mg/kg’ın üzerindedir.

Tablo 4.1: Çalışmaya Dahil Edilen Ürünlerin Sindirim Öncesi ve Sindirim Sonrası HMF Değerleri ve Biyoerişilebilirlikleri

Fit Barlar	Sindirim Öncesi HMF (mg/kg)	Sindirim Sonrası HMF (mg/kg)	Biyoerişilebilirlik (%)
1.Ürün	46.5±02.1 ^a	53.3±02.4 ^a	111
2.Ürün	18.4±0.8 ^a	29.8±01.3 ^a	156
3.Ürün	35.9±1,6 ^a	45.7±2.1 ^a	123
4.Ürün	2.9±0.1 ^a	15.5±0.7 ^a	521
5.Ürün	2.9±0.1 ^a	16.8±0.8 ^a	564
6.Ürün	1.0±0.0 ^a	10.2±0.5 ^a	987
7.Ürün	7.2±0.3 ^a	43.9±2.0 ^a	591
8.Ürün	123.9±5.6 ^a	158.3±7.2 ^a	124
9.Ürün	56.5±2.6 ^a	77.0±3.5 ^a	132
10.Ürün	1228.7±55.6 ^a	1280.4±57.9 ^a	101
11.Ürün	1295.2±58.6 ^a	1590.0±71.9 ^a	119
12.Ürün	1.9±0.1 ^a	12.3±0.6 ^a	627
13.Ürün	27.5±1.2 ^a	59.7±2.7 ^a	210
14.Ürün	14.4±0.6 ^a	13.8±0.6 ^a	93
15.Ürün	20.0±0.9 ^a	20.5±0.9 ^a	100
16.Ürün	3.9±0.2 ^a	8.6±0.4 ^b	213
17.Ürün	21.0±1.0 ^a	29.3±1.3 ^a	135
18.Ürün	15.4±0.7 ^a	13.5±0.6 ^a	84
19.Ürün	61.2±2.8 ^a	52.6±2.4 ^a	83
20.Ürün	85.2±3.9 ^a	120.9±5.5 ^a	137
21.Ürün	187.2±8.5 ^a	205.9±9.3 ^a	106
22.Ürün	44.1±2.0 ^a	54.5±2.5 ^a	120
23.Ürün	80.7±3.7 ^a	133.0±6.0 ^a	159
24.Ürün	18.9±0.9 ^a	24.0±1.1 ^a	123
25.Ürün	66.3±3.0 ^a	92.5±4.2 ^a	135
26.Ürün	3.4±0.2 ^a	4.6±0.2 ^a	131

Aynı satırdaki farklı harfler, uygulamalar arasındaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$) ($n=3$).

En yüksek sindirim öncesi HMF miktarına sahip olan ürün 11. ürün olarak tespit edilmiştir. En düşük sindirim öncesi HMF düzeyine sahip olan ürün 12. ürün olarak görülmüştür. Sindirim sonrası HMF değerlendirmesinde ise en yüksek HMF düzeyi yine 11. ürün olarak tespit edilirken en düşük HMF düzeyi 26. üründe görülmüştür.

Biyoerişilebilirlik düzeylerinde ise en yüksek değer 6. üründe gözlenmiştir. En düşük biyoerişilebilirlik miktarı 19. üründe gözlenmiştir. İstatistiksel analizde anlamlı farklılık 15. üründe görülmüştür. Diğer ürünlerde anlamlı bir sonuç bulunamamıştır.

4.2. Fit Barların Besin İçerik Tablosuna Göre Şeker Miktarları

Bu araştırmada kullanılan fit barların şeker miktarları besin değeri tablolarında yer alan içerikler baz alınarak düzenlenmiştir. Bu değerler göz önüne alındığında piyasadan toplanan 26 farklı fit bar içeriğinin şeker değerleri 100 gramda 13 – 64,54 g aralığında değişmekte olduğu görülmüştür.

Araştırmaya dahil edilen ürünlerin şeker miktarları Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında şeker miktarları ürünlerde oldukça çeşitlilik göstermektedir. 100 gramda en çok şeker miktarına sahip olan ürün 8. ürün olarak tespit edilmiştir. Sekizinci ürünü takiben ikinci yüksek şeker oranı 11. üründe gözlenmiştir. Tablo 4.2’de araştırmaya dahil edilen 26 ürünün şeker miktarı, sindirim öncesi HMF ve sindirim sonrası HMF miktarları birarada verilmiştir.

Tablo 4.2: Ürünlerin Şeker ve HMF miktarları

Fit Barlar	100 gramda	Sindirim Öncesi	Sindirim Sonrası
1.Ürün	13 g	46.5±2.1	53.3±2.4
2.Ürün	16 g	18.4±0.8	29.8±1.3
3.Ürün	14 g	35.9±1.6	45.7±2.1
4.Ürün	24.5 g	2.9±0.1	15.5±0.7
5.Ürün	28.8 g	2.9±0.1	16.8±0.8
6.Ürün	32.1 g	1.0±0.0	10.2±0.5
7.Ürün	40.2 g	7.2±0.3	43.9±2.0
8.Ürün	64.54 g	123.9±5.6	158.3±7.2
9.Ürün	16.9 g	56.5±2.6	77.0±3.5
10.Ürün	21 g	1228.7±55.6	1280.4±57.9
11.Ürün	43 g	1295.2±58.6	1590.0±71.9
12.Ürün	27 g	1.9±0.1	12.3±0.6
13.Ürün	31.5 g	27.5±1.2	59.7±2.7
14.Ürün	36.5 g	14.4±0.6	13.8±0.6
15.Ürün	33.25 g	20.0±0.9	20.5±0.9
16.Ürün	28.25 g	3.9±0.2	8.6±0.4
17.Ürün	24 g	21.0±1.0	29.3±1.3
18.Ürün	25 g	15.4±0.7	13.5±0.6
19.Ürün	24 g	61.2±2.8	52.6±2.4
20.Ürün	30.2 g	85.2±3.9	120.9±5.5
21.Ürün	26.8 g	187.2±8.5	205.9±9.3
22.Ürün	29.5 g	44.1±2.0	54.5±2.5
23.Ürün	35.6 g	80.7±3.7	133.0±6.0
24.Ürün	26 g	18.9±0.9	24.0±1.1
25.Ürün	30.2 g	66.3±3.0	92.5±4.2
26.Ürün	21.7 g	3.4±0.2	4.6±0.2

BEŞİNCİ BÖLÜM

TARTIŞMA

5.1. Numunelerin HMF Miktarlarının Değerlendirilmesi

Çalışmamızda, İstanbul'daki çeşitli marketlerden satın alınan fit bar örneklerinin HMF miktarları belirlenmiştir. İkinci aşama olarak bu örneklerdeki HMF biyoerişilebilirliği *in vitro* gastrointestinal sistem kullanarak incelenmiştir.

Çalışmamızda incelenen 26 ürünün HMF değerlerinde oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir. HMF miktarlarına bakıldığı zaman, fit bar örneklerinde 1,0 – 1295,2 mg/kg aralığında yer almaktadır. Sindirim sonrasında HMF değerleri 4,6 – 1590 mg/kg aralığında olduğu saptanmıştır. Bu değer aralığı oldukça geniştir. Ancak literatür taraması yapıldığında başka bir çalışma bulunmaması nedeniyle ve fit bar ürünlerinin HMF değeri ile ilgili Türk Gıda Kodeksi'nin yayınlamış olduğu bir tebliğ bulunmadığı için bu araştırma sonucu elde edilen veriler Türk Gıda Kodeksi'nin bal tebliğine göre değerlendirilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi'nin bal tebliğinde; “Fırıncılık veya sanayi balları hariç, diğer ballarda HMF miktarı 40 mg/kg'dan fazla olamaz. Ancak üretildiği bölge etiketinde belirtmek koşulu ile tropikal klima bölgeleri kaynaklı ballarda ve/veya bunların karışımında HMF oranı en fazla 80 mg/kg'dır.”

Belirtilen bu değerler ile sindirim öncesi HMF düzeyi kıyaslandığında 40 mg/kg sınırının üzerinde ve 40 – 80 mg/kg aralığında HMF miktarına sahip olan 5 ürün yer almaktadır. Bu ürünler 1., 9., 19., 22. ve 25. ürünlerdir. HMF düzeyi 80 mg/kg sınırının üzerinde HMF miktarına sahip olan 6 ürün yer almaktadır. Bu ürünler de 8., 10., 11., 20. 21. ve 23. ürünlerdir.

İçerisinde HMF oluşma riski bulunan her ürün için yayınlanmış bir sınırlama bulunmadığı için çalışmamızda çok geniş sıklarda HMF düzeyleri görülmüştür. Bu durum HMF'nin oluşturabileceği risk faktörlerine zemin hazırlamaktadır. Çalışmada elde edilen verilerde bazı ürünlerin (örn; 10. ürün ve 11. ürün) HMF miktarı bal tebliğinde yer alan 40 mg/kg değerinden yaklaşık 30 kat daha yüksek HMF miktarına sahiptir.

Sindirim sonrası HMF miktarlarına bakıldığında Türk Gıda Kodeksi'nin 40 mg/kg sınırının üzerinde ve 40 – 80 mg/kg aralığında HMF miktarına sahip 7 ürün yer almaktadır. Bu ürünler 1., 3., 7., 9., 13., 19. ve 22. ürünlerdir. HMF miktarı 80 mg/kg sınırının üzerinde HMF miktarına sahip olan yine 7 ürün yer almaktadır. Bu ürünler de 8., 10., 11., 20., 21., 23. Ve 25. ürünlerdir. Çalışmada elde edilen verilerde bazı ürünler (örn; 11.ürün) HMF miltarı bal tebliğinde yer alan 40 mg/kg değerinden neredeyse 40 kat daha yüksek HMF miktarına sahiptir.

Araştırmaya dahil edilen ürünlerden bazılarında (14., 18. ve 19. ürün) sindirim sonrası HMF miktarı düşmüştür. 14.ürünün sindirim öncesi HMF miktarı 14,4 mg/kg iken sindirim sonrası HMF miktarı 13,8 mg/kg olarak bulunmuştur. 18.ürünün sindirim öncesi HMF miktarı 15,4 mg/kg iken sindirim sonrası HMF miktarı 13,5 mg /kg olarak bulunmuştur. 19.ürünün sindirim öncesi HMF miktarı 61,2 mg/kg iken sindirim sonrası HMF miktarı 52,6 mg/kg olarak bulunmuştur.

Fit barlar üzerine HMF düzeyi ile ilgili literatürde bir çalışma bulunmamaktadır. Bu alan üzerindeki çalışmaların yetersizliği çalışmanın kapsam alanını daralmasına neden olmuştur. Araştırmaya dahil edilen fit bar örneklerinde sindirim öncesi ve sindirim sonrası HMF değerlerinin yüksekliği bu alandaki çalışmaların yoğunlaştırılmasına vesile olmalıdır.

HMF özellikle şekerli olan ürünlerde oluşuyor olmasına rağmen, Türk Gıda Kodeksi'nde yalnızca belli başlı besinler için HMF değerlerinde tebliğ bulunmaktadır. Dolayısıyla sınırlandırmanın bulunmadığı diğer şekerli ürünler ısıl işlem aşamasında veya rafta bekleme/depolama aşamasında risk oluşturmaya devam etmektedir.

5.2 Sindirim Öncesi ve Sindirim Sonrası HMF Miktarlarının Değişiminin Değerlendirilmesi

HMF'nin biyoerişilebilirliğinin incelendiği bir araştırmada, şekerden zengin ürünlerin üretimi sırasında ortaya çıkan ara ürünlerin, sindirim sırasında maruz kaldığı mide koşullarının HMF oluşumuna katkı sağladığı ve bu nedenle miktarların arttığı düşünülmektedir (Hamzalıoğlu, 2017).

Bizim araştırmamıza dahil edilen 26 üründen 23 ürünün sindirim sonrası HMF miktarı, sindirim öncesi HMF miktarına nazaran yükselmiştir. 3 üründe ise sindirim sonrası HMF miktarı sindirim öncesi HMF miktarına göre daha düşüktür.

14. ürünün sindirim öncesi HMF miktarı 14,4 mg/kg bulunurken sindirim sonrası HMF miktarı 13,8 mg/kg olarak bulunmuştur. 18. ürünün sindirim öncesi HMF miktarı 15,4 mg/kg bulunurken sindirim sonrası HMF miktarı 13,5 mg/kg olarak bulunmuştur. Son olarak 19. ürünün sindirim öncesi HMF miktarı 61,2 mg/kg olarak bulunurken sindirim sonrası HMF miktarı 52,6 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu üç ürünün biyoerişilebilirlik değerlerine bakıldığında sırasıyla %93, %84 ve %83 olarak bulunmuştur.

Yapılan diğer çalışmalara kıyasla çalışmamız paralellik göstererek genel olarak sindirim sonrası HMF düzeyleri, sindirim öncesi HMF miktarına göre daha yüksektir. Yalnızca 3 üründe (14, 18, 19) sindirim sonrası HMF düzeyi sindirim öncesi HMF düzeyine göre daha düşük bulunmuştur.

5.3. Fit Bar Örneklerinin Şeker Miktarının Değerlendirilmesi

Araştırmaya dahil edilen 26 ürünün şeker miktarı 100 gramda 13 – 64,54 g aralığındadır. Bu anlamda bu geniş şeker miktarı aralığı bu ürünlerin “fit” olarak piyasaya sunulmasını düşündürmektedir.

Bazı ürünlerin ambalajında “şeker ilavesiz” ibaresinin bulunması tüketicide ürünün şekerlessiz olduğuna dair bir izlenim oluşturmaktadır. Bu izlenim, tüketicinin bu ürünleri tüketirken oluşturabileceği sağlık sorunlarını ön görememesine neden olmaktadır.

HMF oluşumunun özellikle şekerli ürünlerde daha riskli olduğu bilinmektedir. Ancak şeker miktarından bağımsız olarak da HMF düzeyi gözlenebilir. Örneğin en düşük şeker miktarına sahip olan 1. ürün (13 g şeker) sindirim öncesi ve sindirim sonrası HMF miktarlarında Türk Gıda Kodeksi'nin belirlediği 40 mg/kg sınırının üzerinde (sindirim öncesi HMF; 46,5 mg/kg ve sindirim sonrası HMF; 53,3 mg/kg) HMF miktarına sahiptir. En düşük sindirim öncesi HMF miktarına sahip 6. ürünün (HMF miktarı 1 mg/kg) 100 gramdaki şeker miktarının 32,1 g olduğu görülmüştür. En düşük sindirim sonrası HMF miktarına sahip olan 26. ürün (HMF miktarı 4,6 mg/kg) 100 gramda 21,7 g şeker içermektedir.

Bu durumun, çalışmaya dahil edilen ürünlerin depolanma koşulları ile ilgili olabileceğini düşündürmektedir. Yalnızca üretim aşamasındaki koşulların iyileştirilmesi, piyasaya sunulan ürünlerin HMF miktarını kontrol altına almaya yeterli değildir.

Çalışmaya dahil edilen 26 farklı ürünün şeker miktarları çeşitlilik göstermektedir. Pek çoğunun şeker miktarı sanal marketlerden temininde, besin içeriği kısmında bulunmamaktadır. HMF'nin şeker bulunan ürünlerde oluşma riski daha fazladır.

Diğer taraftan, tek başına yüksek şeker miktarı, HMF oluşum miktarının kesin artışına neden olacağını kanıtlamamaktadır. Bu sebeple, bu ürünlerin HMF içerikleri ile ilgili bir sınırlama bulunmadığı için tüketicinin besin etiketi okumasıyla bunu öngörebilmesi mümkün değildir.

5.4. HMF Miktarının Tüketici Gözünden Değerlendirilmesi

Tüketici talepleri gelişen dünyanın besin endüstrisinde yarattığı gelişmeler sebebiyle artmaktadır. Kontaminasyonlardan arındırılmış, raf ömrü daha uzun, katkı maddesi barındırmayan ürünlerin tercihi tüketicide artmaktadır. Besinlerin üvenilir hale getirilmesi için uygulanan temel yöntemlerden olan ısıl işlem protein ve şeker gruplarında belirli tepkimelerin oluşmasına neden olmaktadır (Husøy vd., 2008).

Genel olarak maillard reaksiyonu ve karamelizasyon tepkimeleri birbirine karıştırılmaktadır. Aralarındaki fark ise maillard tepkimesinde glukoz ve maltozun karbonil grupları ile aminoasitlerin amino grupları arasında meydana gelmektedir. Karamelizasyon tepkimelerinde ise ürün içerisindeki şekerin su kaybına uğraması ile doğrudan gerçekleşen bir tepkimedir (Rufian-Henares vd., 2009).

Karamel rengin meydana gelmesi ve bunun meydana gelmesinde pH, tuz ve sakaroz yoğunluğunun etkili olduğu tepkimelere karamelizasyon tepkimeleri denilmektedir. Karamelizasyon oluşumu sınırlandırılmadığında ürünlerde yanık ve acı tat gibi arzu edilmeyen sorunlar oluşmaktadır (Quintas vd., 2007).

Toplum, besin tüketimi gerçekleştirirken etiket okuma, okunan etiketi anlama, ürünlerin risk faktörlerine hakim olma gibi durumlardan ne yazık ki yoksundur. Bunun nedeni bireylerin tam manasıyla sağlıklı, güvenilir besinin ne olduğunu bilmemeleridir. Bazı besinlerin reklam ve pazarlamasında kullanılan ifadeler, ürünlerin paketlenmesi, tüketen kitle gibi unsurlar tüketicinin düşüncelerini yanıltabilmektedir. Bununla ilgili önlemler alınmaktadır ancak bu önlemlerin daha kapsamlı hale getirilmesi gerekmektedir.

Piyasada sağlıklı atıştırmalık olarak sunulan bu őrőnlerin HMF değerleri ile ilgili bir tebliğ bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu őrőnlerde HMF miktarları için belirlenen bir değer olmadığı için piyasadaki pek çok fit bar içeriği sağlık açısından uygun değildir. Yőksek HMF değerleri sebebiyle rutin tőketimlerinde kişilerde belli başlı semptomlar gelişebilir. Ancak tőketicilerin çoğu bu semptomlara sahip olsa da bunun sorumlusunun tőketmiř oldukları “Sağlıklı Atıştırmalık” kaynaklı olduğunu dőřőnememektedir. Tőketicinin piyasadaki bu atıştırmalıkların “sağlıklı” olduğu kanısında olması bu őrőnleri tőketirken ki řőphesini azaltmaktadır.

Özellikle fit kelimesinin insanlarda oluşturduğu algı sebebiyle bu atıştırmalıkların kazandığı anlam boyutu çok değişmiştir. “Fit” kelimesi kullanılarak pazarlanan, sınıflandırılan, teşvik edilen őrőnlerin çoğunun besin içeriği sağlıklı değildir. Ancak fit kelimesinin insanlar őrzerinde oluşturduğu kalorisiz, şekersiz, kilo vermeye yardımcı gibi dőřőnceler bu besinlerin tőketiminin artmasına neden olmaktadır. Sağlıklı olduğu dőřőnőlerek tőketilen bu besinlerin bu denli tehlike oluşturabilecek faktőrlerinin bulunması, hatrı sayılır şeker oranlarına sahip olması ve HMF unsuru açısından “fit” tabirine pek uygun olduklarını sőylemek oldukça zor hale gelmektedir. Ancak piyasadaki rekabetin oluşması, pek çok farklı aroma ve kombinasyonla çeşitlendirilen fit bar içeriklerindeki HMF tehlikesi göz ardı edilmektedir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Ülkemizde fit bar ürünlerinin tüketiminde ve çeşitliliğinde son zamanlarda oldukça fazla artış meydana gelmektedir. Bu ürünlerin artışı oluşan talep kaynaklıdır.

Çalışmamızda 26 farklı çeşitlilikte ürün analiz edilmiştir. Bu analiz doğrultusunda bu ürünlerin HMF değerleri tespit edilip yorumlanmıştır. 26 ürünün tamamının sindirim öncesi HMF değeri ve sindirim sonrası HMF değerleri kıyaslandığında artış meydana gelmiştir. Bu artış oldukça fazladır.

Fit barların içeriğinde meydana gelen HMF değeri için Türk Gıda Kodeksi'nin herhangi bir tebliği bulunmamaktadır. Bu sebeple bu çalışmada Türk Gıda Kodeksi'nin Bal Tebliği'nde yer alan veri baz alınmıştır. Bundan yola çıkarak HMF miktarı için 40 mg/kg miktarı ile değerlendirme gerçekleştirilmiştir. Özellikle tatlı ürünlerin ısıl işlem aşamasında Maillard Reaksiyonu esnasında ara ürün olarak HMF oluşmaktadır. HMF besinler için bir kalite parametresidir.

Çalışmamızda incelenen 26 ürünün HMF değerlerinde oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir. Sindirim öncesi HMF miktarlarına bakıldığı zaman fit bar örneklerinde 1,0 – 1295,2 mg/kg aralığında yer almaktadır. Sindirim sonrasında HMF değerleri 4,6 – 1590 mg/kg aralığında olduğu saptanmıştır. Bu değer aralığı oldukça geniştir. Çalışmada elde edilen verilerde bazı ürünlerin (örn; 10. ürün ve 11. ürün) HMF miktarı bal tebliğinde yer alan 40 mg/kg değerinden yaklaşık 30 kat daha yüksek HMF miktarına sahiptir.

Son günlerde pandeminin de etkisiyle sanal alışveriş oranı artmıştır. Dolayısıyla ürünün bazı sanal marketlerde besin değeri tablosunu, besin etiketini yeterli miktarda görmek güçleşmiştir. Çoğu sanal market sitesi ürün içeriği hakkında yalnızca belli başlı (kalori, karbonhidrat, protein, yağ, tuz) parametrelere yer vermiştir. Bazı sanal alışveriş sitelerinde bu değerler dahi bulunmamaktadır. Tüketici çoğu zaman ne yediğini bilmeden ilerlemektedir. Ancak toplumun mutlaka bu alanda bilinçlenmesi sağlanmalıdır. Bunun için medyanın, reklam sektörünün, pazarlama stratejilerinin daha hassas değerlendirilmesi gerekmektedir. Bir ürünün lezzeti, ambalajı, reklam sıklığı ve görseli genel olarak tüketiciyi cezbeden ve güvenilir olduğuna ikna eden kısımıdır. Ancak çalışmamızda da gözlemlediğimiz gibi bu ürünlerin lanse edildiği gibi

masum olmadığı pek çok risk faktörünü içerisinde barındırığını ve bununla ilgili kıstasların yeterli olmadığı görülmüştür.

Piyasaki bu fit bar ürünlerinin sindirim öncesi ve sindirim sonrası HMF düzeylerinin bu kadar geniş aralıkta bulunması bu ürünler için HMF düzeyinde bir kıstas bulunmamasından kaynaklıdır.

Günden güne tüketimleri hızla artan ve piyasaya devamlı yeni aroma karışımları ile sunulan bu fit bar ürünlerinin oluşturmuş olduğu bu tehlikenin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Toplumun bu noktada güvenilir markaları tercih etmesi, aldıkları ürünün etiketini iyi okuması ve değerlendirmesi önemlidir. Ancak HMF gibi oluşan kimyasalları, besin etiketinin okunması ile öngörebilmek pek mümkün değildir. Ancak bilinen bir durum var ki HMF özellikle şekerli ürünlerde oluşabilmektedir. Dolayısıyla tercih edilen fit bar ürünlerinin şeker miktarına muhakkak bakılmalıdır.

Çoğu ürünün üzerinde yer alan “ilave şeker içermemektedir” ibaresi tüketiciyi yanılgıya düşürmektedir. Bu durumla alakalı medyanın gücü kullanılarak tüketicide bilinç oluşturulabilir veya bu tarz tüketicinin yanlış yönelimine sebep olabilecek ibareler ile ilgili daha kapsamlı düzenlemeler değerlendirilebilir.

HMF'nin şekerli ürünlerde daha yaygın bulunduğu bilindiği halde Türk Gıda Kodeksi'nin pek çok şekerli ürün ile alakalı HMF düzeyi kapsamında bir tebliği bulunmamaktadır. Bu ürünler ile ilgili en yakın zamanda bir kıstas belirlenerek HMF düzeyinde muhakkak sınırlandırma yapılmalıdır.

HMF miktarının hangi düzeyde alınmasının vücutta semptomlara yol açacağı bilinmediği için risk daha fazladır.

Toplumun bu noktada bilincini arttırmak amacıyla seminerler, reklamlar, denetimler (hem üretim, hem de depolanma aşamasında), pazarlama iyileştirmeleri şarttır.

Erişimi kolay ve tüketimi hızla artan bu ürünlerin üretim, tedarik ve depolama koşullarında dikkat edilen hususların genişletilmesi ve daha kapsamlı hale getirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKÇA

- Adams, L. (2021). *Difference Between an Energy Bar and a Granola Bar*. Nisan 30, 2021 tarihinde Livestrong: <https://www.livestrong.com/article/548682-difference-between-an-energy-bar-anda-granola-bar/>.
- Akkan, A. A., Özdemir, Y., & Ekiz, H. L. (2001). Derivative spectrophotometric determination of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) and furfural in locust bean extract. *Food/Nahrung*, 45(1):43-46.
- Aksoylu, Z., & Karakaya, S. (2013). Effect of food processing on flavanols. *Akademik Gıda*, 11(2): 70-79.
- Alais, C. and Linden, G., 1991, Non-enzymatic browning-the Maillard reaction, In "Food Biochemistry", 222 p., I. D. Morton (Ed.), Ellis Horwood Limited, England.
- Alasalvar, C., & Shahidi, F. (2008). Tree nuts: Composition, phytochemicals, and health effects: An overview (pp. 15-24). CRC press.
- Alpözen, E., 2009, Balda Hidroksimetilfurfural Oluşumu, *Aricılık Araştırma Dergisi Sayı:1*: 24-25.
- Ames, C. (1992). Classrooms: Goals, structures, and student motivation. *Journal of educational psychology*, 84(3): 261.
- Ameur, L. A., Trystram, G., & Birlouez-Aragon, I. (2006). Accumulation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in cookies during the backing process: Validation of an extraction method. *Food chemistry*, 98(4): 790-796.
- Antal, M. J., Mok, W.S.L., Richards, G.N., 1990, Mechanism of formation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. *Carbohydr. Res.* 199: 91–109.
- Aramouni, F. M. and Abu-Ghoush, M. H., (2011). Physicochemical and sensory characteristics of no-bake wheat–soy snack bars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91:44-51

- Arribas-Lorenzo, G., & Morales, F. J. (2010). Estimation of dietary intake of 5-hydroxymethylfurfural and related substances from coffee to Spanish population. *Food and Chemical Toxicology*, 48(2): 644-649.
- Baldwin, I. T., Staszak-Kozinski, L., & Davidson, R. (1994). Up in smoke: I. Smoke-derived germination cues for postfire annual, *Nicotiana attenuata* torr. Ex. Watson. *Journal of Chemical Ecology*, 20(9): 2345-2371.
- Batu, A., Aydoymuş, R. E., & Batu, H. S. (2014). Gıdalarda hidroksimetilfurfural (HMF) oluşumu ve insan sağlığı üzerine etkisi. *Electronic Journal of Food Technologies*, 9(1): 40-55.
- Bolin, H. R., & Steele, R. J. (1987). Nonenzymatic browning in dried apples during storage. *Journal of Food Science*, 52(6): 1654-1657.
- Boopathy, R., Bokang, H., & Daniels, L. (1993). Biotransformation of furfural and 5-hydroxymethyl furfural by enteric bacteria. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, 11(3): 147-150.
- Brufau, G., Boatella, J., and Rafecas, M., (2006). Nuts: Source of Energy and Macronutrients, *British Journal of Nutrition*, 96 (2): 24-28.
- Burdurlu, H. S., & Karadeniz, F. (2002). Gıdalarda maillard reaksiyonu. *Gıda*, 27(2).
- Burdurlu, H. S., & Karadeniz, F. (2003). Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates. *Food chemistry*, 80(1): 91-97.
- Capuano, E., & Fogliano, V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT-food science and technology*, 44(4): 793-810.
- Cemeroğlu, B., (2004). Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, 2. Cilt, İkinci Baskı, Nobel Akademik Yayıncılık: Ankara
- Childs, N. M. (1997). Functional foods and the food industry: consumer, economic and product development issues. *Journal of nutraceuticals, functional & medical foods*, 1(2): 25-43.
- Constantin, O. E. and Istrati, D. I. (2018). Functional Properties of Snack Bars, “Functional Foods”, Edited by Vasiliki Lagouri, Intechopen, Chapter 1, s.1-15

- Cuzzoni, M. T., Stoppini, G., Gazzani, G., & Mazza, P. (1988). Influence of water activity and reaction temperature of ribose-lysine and glucose-lysine Maillard systems on mutagenicity, absorbance and content of furfurals. *Food and chemical toxicology*, 26(10): 815-822.
- Daniel, J. R., & Whistler, R. L. (1985). Effects of 5-thio-D-glucose on male fertility. In *Male Fertility and Its Regulation* (pp. 25-36). Springer, Dordrecht.
- Değerli, C., & El, S. N. (2019). Optimum Beslenmede Sağlıklı Atıştırmalıkların Yeri. *Gıda*, 44(6): 988-999.
- Delgado-Andrade, C., Seiquer, I., Navarro, M. P., & Morales, F. J. (2008). Estimation of hydroxymethylfurfural availability in breakfast cereals. *Studies in Caco-2 cells. Food and chemical toxicology*, 46(5): 1600-1607.
- Demirağ K., Yılmaz H. ,2009. Gıda Güvenliği, Sürdürülebilirliği ve Yerel Yönetimler.
- Doğan, M. (2013). *Ege bölgesinde üretilen hayıt ve çam ballarında ısıtmanın ve depolama süresinin hidroksimetilfurfural miktarı ve diastaz sayısı üzerine etkileri* (Master's thesis, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Durling LJK, Busk L, Hellman BE (2009). Evaluation of the DNA damaging effect of the heat-induced food toxicant 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in various cell lines with different activities of sulfotransferases. *Food and Chemical Toxicology* 47: 880-884.
- Ekici, L., 2005, *Farklı Polimer Filmlerde Ambalajlanan Üzüm Suyu Konsantrisinde HMF Oluşumu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.*
- Eskin, N.A.M. 1990. *Biochemistry of food processing: browning reactions in foods.* In 'Biochemistry of Foods', second edition, Academic Press, p: 240-295, London.
- Eyiz, V., Tontul, I., & Turker, S. (2020). Optimization of green extraction of phytochemicals from red grape pomace by homogenizer assisted extraction. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14(1): 39-47.
- Ferrer, E., Alegria, A., Farre, R., Abellan, P., & Romero, F. (2002). High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant

- formulas: Changes during heat treatment and storage. *Journal of Chromatography A*, 947(1): 85-95.
- Friedman, M., & Molnar-Perl, I. (1990). Inhibition of browning by sulfur amino acids. 1. Heated amino acid-glucose systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38(8):1642-1647.
- Garipağaoğlu, M., (2016). Çocuk Beslenmesi ve Sağlıklı Atıştırmalıklar, *Klinik Tıp Pediatri Dergisi*, 8(5):1-7.
- Gatenby, S. J. (1997). Eating frequency: methodological and dietary aspects. *British Journal of Nutrition*, 77(S1): S7-S20.
- Gonzales, E, Draganchuk, M., (2003). Flavoring nutrition bars, *Cereal Foods World*, 48:250-251
- Hacıoğlu, G., & Kurt, G. (2012). Tüketicilerin Fonksiyonel Gıdalara Yönelik Farkındalığı, Kabulü ve Tutumları: İzmir İli Örneği. *Business & Economics Research Journal*, 3(1).
- Haleva-Toledo, E., Naim, M., Zehavi, U., & Rouseff, R. L. (1999). Effects of L-cysteine and N-acetyl-L-cysteine on 4-hydroxy-2, 5-dimethyl-3 (2 H)-furanone (furaneol), 5-(hydroxymethyl) furfural, and 5-methylfurfural formation and browning in buffer solutions containing either rhamnose or glucose and arginine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(10): 4140-4145.
- Hammond, S. T., Brown, J. H., Burger, J. R., Flanagan, T. P., Fristoe, T. S., Mercado-Silve, N., Nekola, J. C. and Okie, J. K., (2015). Food Spoilage, Storage, and Transport: Implications for a Sustainable Future, *BioScience*, August, 65(8):758-768
- Hamzalıoğlu, A., & Gökmen, V. (2017). Formation and elimination reactions of 5-hydroxymethylfurfural during in vitro digestion of biscuits. *Food Research International*, 99: 308-314.
- Husøy, T., Haugen, M., Murkovic, M., Jöbstl, D., Stølen, L. H., Bjellaas, T., ... & Alexander, J. (2008). Dietary exposure to 5-hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure. *Food and Chemical Toxicology*, 46(12): 3697-3702.

- Ibarz, A., Pagan, J., & Garza, S. (2000). Kinetic models of non-enzymatic browning in apple puree. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(8): 1162-1168.
- Janzowski, C., Glaab, V., Samimi, E., Schlatter, J., & Eisenbrand, G. (2000). 5-Hydroxymethylfurfural: assessment of mutagenicity, DNA-damaging potential and reactivity towards cellular glutathione. *Food and chemical toxicology*, 38(9): 801-809.
- Jing, H., Kitts, D.D., 2004. Antioxidant activity of sugar–lysine Maillard reaction products in cell free and cell culture systems. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 429: 154-163.
- Karakaş, Z. F. and Tontul, I., (2021). Influence of Whey Protein Isolate-Wax Composite Edible Coating on the Quality of Fruit Bars, *Gıda*, 46(1):21-31.
- Karanina, E. V., & Selezneva, E. Y. (2018). Quality Assurance of Food Raw Materials and Food Products as the Main Factor of Safety of the Consumer Market. In *Listeria Monocytogenes*. IntechOpen.
- Kazi, F. K., Patel, A. D., Serrano-Ruiz, J. C., Dumesic, J. A., & Anex, R. P. (2011). Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes. *Chemical Engineering Journal*, 169(1-3): 329-338.
- Kerver, J. M., Yang, E. J., Obayashi, S., Bianchi, L., & Song, W. O. (2006). Meal and snack patterns are associated with dietary intake of energy and nutrients in US adults. *Journal of the American Dietetic Association*, 106(1): 46-53.
- Kroh, L. W. (1994). Caramelisation in food and beverages. *Food chemistry*, 51(4): 373-379.
- Kuster, B.F.M., 1990. Manufacture of 5-hydroxymethylfurfural. *Starch/Staerke* 42: 314–321.
- Lee, H.S., Nagy, S., 1990, Relative reactivities of sugars in the formation of 5-hydroxymethylfurfural in sugar-catalyst model systems. *J. Food Process. Preserv.* 14: 171-178.

- Lee, S. J., Lee, S. Y., Chung, M. S., & Hur, S. J. (2016). Development Of Novel In Vitro Human Digestion Systems For Screening The Bioavailability And Digestibility Of Foods. *Journal Of Functional Foods*, 22: 113-121.
- Lee, Y. C., Shlyankevich, M., Jeong, H. K., Douglas, J. S., & Surh, Y. J. (1995). Bioactivation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to an electrophilic and mutagenic allylic sulfuric acid ester. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 209(3): 996-1002.
- Lewkowski, J. (2001). Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. *Arkivoc*, 1: 17-54.
- LoBrutto R, Kazakevich YV. (2007). HPLC for Pharmaceutical Scientists (1 st ed), John Wiley and Sons, *New Jersey*: 3-65
- Metin, Z. E. (2014). Ankara piyasasında satışı sunulan nar ekşisi, nar ekşisi sosu ve üzüm pekmezlerinin hidroksimetilfurfural düzeyinin saptanması.
- Morales, V., Sanz, M. L., Martín-Álvarez, P. J., & Corzo, N. (2009). Combined use of HMF and furosine to assess fresh honey quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(8): 1332-1338.
- Munir, M., Nadeem, M., Qureshi, T. M., Jabbar, S., Atif, F. A., & Zeng, X. (2016). Effect of protein addition on the physicochemical and sensory properties of fruit bars. *Journal of Food Processing and Preservation*, 40(3): 559-566.
- Naim, M., Wainish, S., Zehavi, U., Peleg, H., Rouseff, R. L., & Nagy, S. (1993). Inhibition by thiol compounds of off-flavor formation in stored orange juice. 1. Effect of L-cysteine and N-acetyl-L-cysteine on 2, 5-dimethyl-4-hydroxy-3 (2H)-furanone formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(9): 1355-1358.
- Neyzi, O. ve Ertuğrul, T., (2011). *Pediatrici*, 4. Baskı, İstanbul: Nobel Tıp Kitabevleri
- Olano, A., & Martinez-Castro, I. (2004). Nonenzymatic browning. *Food Science and Technology-New York-Marcel Dekker*, 138(3): 1855.
- Oral, R. A., Dogan, M., Sarioglu, K., & Toker, Ö. S. (2012). 5-hydroxymethyl furfural formation and reaction kinetics of different pekmez samples: effect of temperature and storage. *International Journal of Food Engineering*, 8(4).

- Pala, M. ve Saygi, Y. B. (1993). Türkiye’de Soğuk Zincir Uygulamaları ve Geliştirilmesi, *İstanbul Ticaret Odası Yayını, Yayın No: 1993-6*.
- Pala, M. ve Saygi, Y. B. (1983). Su Aktivitesi ve Gıda İşlemedeki Önemi, *Gıda Dergisi*, 8(1):33-39.
- Perez Locas, C., & Yaylayan, V. A. (2008). Isotope labeling studies on the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from sucrose by pyrolysis-GC/MS. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(15): 6717-6723.
- Prastianingias, KF ve Permana, G. (2016). Tüketici Algısına "Endişesiz Atıştırmalık" Fitbar Reklamlarının Yaratıcı Strateji Analizi. *Bandung Yaratıcı Hareketi (BCM)*, 3 (1).
- Quintas, M. A., Brandao, T. R., & Silva, C. L. (2007). Modelling colour changes during the caramelisation reaction. *Journal of Food engineering*, 83(4): 483-491.
- Rada-Mendoza, M., Sanz, M. L., Olano, A., & Villamiel, M. (2004). Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during the storage of jams and fruit-based infant foods. *Food chemistry*, 85(4):605-609.
- Ramírez-Jiménez, A., García-Villanova, B., & Guerra-Hernández, E. (2001). Effect of toasting time on the browning of sliced bread. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(5):513-518.
- Richardson, P. (Ed.). (2001). *Thermal technologies in food processing*. Elsevier.
- Roberfroid, M. B. (2002). Global view on functional foods: European perspectives. *British Journal of Nutrition*, 88(S2): S133-S138.
- Rosatella AA, Simeonov SP, Frade RF, Afonso CA. (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry*, 13(4):754-793
- Rout, P. K., Nannaware, A. D., Prakash, O., Kalra, A., & Rajasekharan, R. (2016). Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock. *Chemical Engineering Science*, 142: 318-346.

- Rufian-Henares, J. A., & De la Cueva, S. P. (2008). Assessment of hydroxymethylfurfural intake in the Spanish diet. *Food Additives and Contaminants*, 25(11): 1306-1312.
- Rufián-Henares, J. A., & Delgado-Andrade, C. (2009). Effect of digestive process on Maillard reaction indexes and antioxidant properties of breakfast cereals. *Food Research International*, 42(3): 394-400.
- Serpen, A., Ataç, B., & Gökmen, V. (2007). Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin. *Journal of food Engineering*, 82(3): 342-350.
- Spano, N., Casula, L., Panzanelli, A., Pilo, M. I., Piu, P. C., Scanu, R., ... & Sanna, G. (2006). An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey: The case of strawberry tree honey. *Talanta*, 68(4): 1390-1395.
- Steele, R. (Ed.). (2004). *Understanding and measuring the shelf-life of food*. Woodhead Publishing.
- Sun-Waterhouse, D., Teoh, A., Massarotto, C., Wibisono, R., & Wadhwa, S. (2010). Comparative analysis of fruit-based functional snack bars. *Food Chemistry*, 119(4): 1369-1379.
- Şeker ME. (2006). *Türkiyede bulunan bazı üzüm türlerinin çekirdeklerindeki evitamini miktarının HPLC ile tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Teixido E., Santos F.J., Puignou L., Galceran M.T. (2006). Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods by gas chromatography-massspectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1135(1): 85-90.
- Telatar, K. Y. (1985). Elma Suyu ve Konsantrelerinde Hidroksimetilfurfural (HMF). II. Farklı Elma Suyu Konsantrelerinin Depolanması Sürecinde Hidroksimetilfurfural Oluşumu ve Buna Bağlı Olarak Bazı Bileşim Ögelerinde Meydana Gelen Değişmeler. *Gıda*, 10(5).
- Türkiye Sağlık Bakanlığı, (2016). Ankara, 2011. *Erişim Linki: <https://dosyamerkez.saglik.gov.tr/Eklenti/30333,ulusal-ruh-sagligi-eylem-planipdf.pdf>*.

- Ulbricht, R. J., Northup, S. J., & Thomas, J. A. (1984). A review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. *Toxicological sciences*, 4(5): 843-853.
- Urgu, M., Saatli, T. E., Türk, A., & Koca, N. (2017). Isıl işlem görmüş içme sütlerinde (Pastörize, UHT ve Laktozsuz UHT Süt) hidroksimetilfurfural içeriğinin belirlenmesi. *Akademik Gıda*, 15(3): 249-255.
- USDA, N. (2015). The plants database (<http://plants.usda.gov>, May 2011). *National Plant Data Team, Greensboro*.
- van Putten, R. J., Van Der Waal, J. C., De Jong, E. D., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., & de Vries, J. G. (2013). Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chemical reviews*, 113(3): 1499-1597.
- Vasiljevic, M., Pechey, R., & Marteau, T. M. (2015). Making food labels social: The impact of colour of nutritional labels and injunctive norms on perceptions and choice of snack foods. *Appetite*, 91: 56-63.
- Verified Market Research. Mart 26, 2021 tarihinde Verified Market Research: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/snack-bar-market/> adresinden alındı.
- Villamiel, M., Del Castillo, M. D., & Corzo, N. (2006). Browning reactions. *Food biochemistry and food processing*: 71-100.
- Wang X, Castanon F, Parsons CM. 1998. Dietary formulation with meat and bone meal on a total versus a digestible or bioavailable amino acid basis. *Poultry Sci*, 77: 1010-1015.
- WHO (2015). Healthy diet, Fact sheet N°394, WHO, Updated January 2015 <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/healthy-diet>.
- Windsor S., Kavazos K., Brooks, P. ,2013. The quantitation of hydroxymethylfurfural in Australian Leptospermum honeys. *Journal of Pharmacognosy and Phytotherapy*, 5(1): 21-25
- Xu, F. (2003). Numerosity discrimination in infants: Evidence for two systems of representations. *Cognition*, 89(1): B15-B25.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

AD-SOYAD: Mihrişah MIHCIOĞLU

A. EĞİTİM

Yüksek Lisans: İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Beslenme ve Diyetetik 2020-2022.

Lisans: İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Beslenme ve Diyetetik 2016-2020.

B. YAYINLAR

Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Yayınlanan Bildiriler

1. Ede, E., Mihcioğlu, M.(2020) Beslenme Ve Diyetetik Bölümü Öğrencilerinde Obsesif Kompulsif Yeme Davranış Durumunun Değerlendirmesi. İzmir Demokrasi Üniversitesi Uluslararası Sağlık Bilimleri Kongresi, Haziran 20-21, 2020- Sözlü Bildiri.
2. Mihcioğlu, M., Çatak, J., Servi Yıldırım, E., Demir, K., Kesik, S., Mızrak. Ö.F. (2022) Sağlıklı atıştırma olarak satışı sunulan fit barlarda hidroksetilfurfural düzeyinin ve biyoerişilebilirliğinin araştırılması. 7. Uluslararası Başkent Kongresi, Ekim 29-31, 2022- Sözlü Bildiri.