

PAPER DETAILS

TITLE: Bitkisel Yaglarda 3-Monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) ve Glisidil Esterleri Olusumu ve Azaltilmasi

AUTHORS: Kübra EMEKTAR,Meryem Nur KANTEKIN ERDOGAN,Aziz TEKIN

PAGES: 96-104

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1080886>

Bitkisel Yağlarda 3-Monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) ve Glisidil Esterleri Oluşumu ve Azaltılması

Kübra Emektar , Meryem Nur Kantekin Erdoğan , Aziz Tekin  ✉

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gölbaşı, Ankara

Geliş Tarihi (Received): 19.03.2019, Kabul Tarihi (Accepted): 30.03.2020

✉ *Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): tekin@ankara.edu.tr (A. Tekin)*

📞 0 312 203 33 13 📠 0 312 317 87 11

Öz

3-Monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) ve glisidol, serbest veya esterleşmiş formlarda bulunabilen ısı işlem kaynaklı gıda bulaşanlarıdır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) 3-MCPD'yi Grup 2B (insanlar için olası karsinojen) glisidolü ise Grup 2A (insanlar için muhtemel karsinojen) olarak sınıflandırmıştır. Toksisitesinden dolayı serbest 3-MCPD için maksimum tolere edilebilir günlük alım (TDI) miktarı JECFA tarafından 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir. Ayrıca Avrupa Komisyonu'nun 2018 yılında yaptığı son düzenleme ile bitkisel yağlarda glisidil esterleri limit değeri 1 mg/kg olarak belirlenmiştir. Mono ve diglisitler ile klor iyonu gibi prekürsörlerin rafine bitkisel yağlarda 3-MCPD ve glisidil ester bulaşanlarının oluşumundan sorumlu olduğu bildirilmiştir. Bunun yanında bitkisel yağların rafinasyonu sırasında uygulanan sıcaklık ve sürenin de bu bulaşanların oluşumunu önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Bu derlemede, ilgili güncel literatür ışığında bitkisel yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumuna sebep olan faktörler ve bu bulaşanların azaltılmasında kullanılan yöntemler incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 3-MCPD, Glisidil ester, Bitkisel yağ

3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and Glycidyl Esters Formed in Vegetable Oils

ABSTRACT

3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and glycidol, which can exist in both free or bound forms, are process contaminants that can form during heat processes. The International Agency for Research on Cancer (IARC) classified free 3-MCPD and glycidol under Group 2B (possible carcinogenic to humans) and Group 2A (probably carcinogenic to humans), respectively. Due to its toxicity JECFA recommended a maximum tolerable daily intake (TDI) of 2 µg/kg body weight for free 3-MCPD. Furthermore, the maximum level of glycidyl esters in refined vegetable oil was determined as 1 mg/kg in the regulation of European Commission in 2018. Precursors such as mono-diglycerides and chlorine are responsible for the formation of 3-MCPD and glycidol. Additionally, it has been found that the formation of these contaminants can be significantly influenced by temperature and time applied during the refining processes of vegetable oils. In this review, factors affecting 3-MCPD and glycidyl ester formation and the mitigation strategies of these contaminants are discussed.

Keywords: 3-MCPD, Glycidyl ester, Vegetable oil

GİRİŞ

Gıdaların birçoğu üretim aşamasında farklı ısı işlemlere tabi tutulmaktadır. Söz konusu işlem koşullarına bağlı

olarak termal kaynaklı bulaşanlar oluşabilmektedir. Bunların bazıları gıdanın görünümü ve duyu kalitesini iyileştirirken, bazıları da gıdayı olumsuz yönde etkileyebilmekte ya da toksik etki gösterebilmektedir [1].

3-MCPD ve glisidil esterleri ısıtıl işlem kaynaklı gıda bulaşanlardır [2, 3]. Genellikle yağ asitleriyle esterleşmiş formda bulunan bu bileşikler, az miktarda da serbest formda bulunabilmektedir [4]. 3-MCPD'nin serbest formu ilk kez 1978 yılında, bağlı formu (yağ asitleriyle esterleşmiş hali) ise 1980 yılında [5, 6] tespit edilmiştir. Bahsi geçen her iki form da soya sosunda bulunan asit-hidrolize bitkisel proteinlerde belirlenmiştir. Aralık 2007'de ise bebek mamalarında 3-MCPD esterlerinin yüksek miktarları rapor edilmiş ve insan sütündeki varlığı saptanmıştır [7, 8]. EFSA tarafından yürütülen araştırmada soya sosu, cips, çerez, kraker, bisküvi, kek, çeşitli pastane ürünleri, tütsülenmiş et ve balık ürünleri, bebek mamaları, rafine bitkisel yağlar, margarinler ve hayvansal yağlarda 3-MCPD ve glisidole rastlanmıştır [9].

3-MCPD ve glisidol ile ilgili toksikolojik çalışmalar son yıllarda ivme kazanmıştır. Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC) 3-MCPD'yi Grup 2B (insanlarda olası karsinojen), glisidolü ise Grup 2A (insanlarda muhtemel karsinojen) olarak sınıflandırmıştır [10, 11]. Avrupa Komisyonu tarafından (2006) soya sosu ve asit hidrolize soya proteini için maksimum serbest 3-MCPD limiti 20 µg/kg olarak belirlenmiştir [12]. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Tebliği'nde soya sosu ve asit hidrolize soya proteini için aynı limit değerler yer almaktadır [13]. JECFA (Gıda Katkı Maddeleri FAO/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi), serbest 3-MCPD için maksimum tolere edilebilir günlük alım (TDI) miktarını 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak açıklamıştır [14]. Ülkemizde de Avrupa Komisyonu'nun (2018) yaptığı son düzenleme ile bitkisel yağlarda glisidil esterleri için limit değer 1 mg/kg olarak belirlenmiştir [12].

Deney hayvanları ile yapılan çalışmalarda, 3-MCPD'nin karsinojenik etkisi tespit edilmiştir. Yapılan kısa süreli çalışmalarda kanda, böbreklerde ve spermde çeşitli toksikolojik etkilere, uzun süreli çalışmalarda ise farelerde tümöre neden olduğu gözlenmiştir. Glisidol ise hücrelerde karsinojenik etkinin yanı sıra genotoksik etkilere de sebep olmaktadır [15-19]. Almanya Federal Risk Değerlendirme Enstitüsü (BfR), 3-MCPD ve glisidil esterlerine bebek mamalarında da rastlandığını ve bebeklerin bu bulaşanlara karşı daha hassas olduğunu bildirmiştir. BfR, oluşabilecek risklere karşı rafine yağların üretiminde alternatif tekniklerin geliştirilmesini önermektedir [20].

3-MCPD ve glisidil esterleri daha çok monogliserit (MG) ve digliseritler (DG) tarafından oluşturulmaktadır [1]. MG ve DG asidik koşullarda glisidil esterleri ve açiloksonyum iyonları oluşturabilmektedir. Açiloksonyum iyonları ile klorun nükleofilik reaksiyonu 3-MCPD esterlerinin oluşumuna sebep olabilmektedir. 3-MCPD esteri oluşumunu etkileyen temel etmenlerin klor iyonları, açilgliseroller, sıcaklık ve süre olduğu rapor edilmiştir

[21]. Glisidil esterlerinin ise asidik koşullarda ve yüksek sıcaklıklarda MG ve DG'den oluştuğu saptanmıştır [22]. Rafine yağların rafine edilmemiş yağlara kıyasla daha yüksek miktarda 3-MCPD ve glisidil esteri içerdikleri tespit edilmiştir. Günümüzde 3 MCPD ve glisidil esterlerinin yağların rafinasyonu sırasında meydana geldiği birçok araştırmacı tarafından gösterilmiş ve özellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen deodorizasyon işleminin bu oluşumda kritik öneme sahip olduğu bildirilmiştir [18, 23-25].

3-MCPD ve glisidil esterlerini içeren rafine bitkisel yağlar doğrudan tüketilmekte ya da çeşitli gıdaların üretiminde kullanılabilmektedir. Bahsi geçen bulaşanları içeren gıdaların ve yağların tüketilmesinin sağlığa zararlı olduğu uluslararası otoritelere bildirilmiştir. Bu nedenle, rafine bitkisel yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumunun engellenmesi, var olanların ise uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu derlemede, 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumu ve bu esterlerin azaltılmasında kullanılan yöntemler üzerinde durulmuştur.

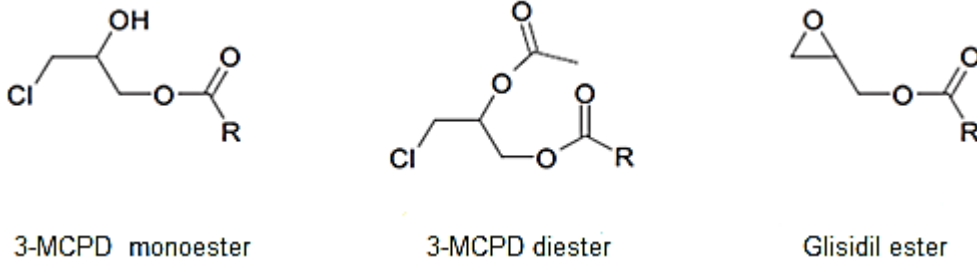
RAFİNE BİTKİSEL YAĞLARDA 3-MCPD VE GLİSİDİL ESTERLERİNİN OLUŞUMU

3-MCPD esterlerinin klor varlığında gıdaların işlenmesi sonucu birincil tepkime reaksiyonları ile oluştuğu rapor edilmiştir. Bu reaksiyon yüksek yağ ve tuz içeren gıdaların ısıtıl işlemine maruz kalmasıyla gerçekleşmektedir [26, 27]. Gliserol ve gliseritlerde 3-MCPD ester oluşumu tuz konsantrasyonunun artmasıyla artmakta ve yaklaşık %15 su içeriği ile maksimum seviyeye ulaşmaktadır [9]. Su varlığında ve yüksek sıcaklıklarda trigliserit (TG), DG ve MG'ye hidroliz olmaktadır. 3-MCPD esterleri açilgliserol molekülündeki açıl ya da hidroksil gruplarının klor iyonu ile yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır [28]. Ortamda su bulunmadığında ise açıl gruplarının ön hidrolizi gerçekleşmemekte, ancak gliserol molekülünün hidroksil grubu ile klorun direkt yer değişimi söz konusu olmaktadır [9]. 3-MCPD ester oluşumu yüksek sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır [28, 29].

Şekil 1 ve 2'de serbest ve bağlı (esterleşmiş) 3-MCPD ve glisidolün kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 1. Serbest 3-MCPD ve glisidolün kimyasal yapıları [9]



Şekil 2. 3-MCPD ve glisidil esterlerinin kimyasal yapıları [9]

3-MCPD ve glisidol yağlarda yağ asitleri ile esterleşmiş formlarda bulunabilir. Bu esterleşme genellikle bitkisel yağların yüksek sıcaklıkta işlenmesiyle oluşmaktadır. Esterleşme yağın çeşidine bağlı olmakla birlikte yaygın olarak laurik, miristik, palmitik, stearik, oleik, linoleik ve linolenik asit ile gerçekleşmektedir [9]. 3-MCPD ve glisidil esterlerinin yemeklik yağlardaki varlığı ilk defa 2006 yılında rapor edilmiştir [25].

Bitkisel ham yağlarının birçoğu ekstraksiyon sonrasında insan tüketimine ve endüstriyel gıda üretimine uygun değildir. Yağ ile ekstrakte edilen ve ham yağda bulunan minör bileşenler ürünün duyu, beslenme ve teknolojik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Ham yağın rafinasyonu ile bu bileşenler uzaklaştırılmakta ve yağlar insan tüketimine ve gıda endüstrisinin kullanımına uygun hale gelmektedir [30].

Rafinasyon işlemi degumming (yapışkan maddelerin alınması), nötralizasyon (serbest asitlerin giderilmesi), ağartma (renk giderme) ve deodorizasyon (koku giderme) olmak üzere temelde dört basamaktan oluşur. Rafinasyonun son basamağı olan deodorizasyon işlemi hidrokarbonlar, PAH'lar (polisiklik aromatik hidrokarbon), pestisitler, serbest asitler ve uçucu bileşenleri uzaklaştırmak üzere yağ çeşidine bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda uygulanan bir buhar distilasyonu işlemidir [18]. Yemeklik bitkisel yağlarda (özellikle palm yağı) deodorizasyon işlemi süresince yüksek sıcaklıklara maruz kalınması sonucu, 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşmaktadır [22, 31, 32]. Ayrıca deodorizasyon sırasında TG'ler serbest yağ asitleri, DG ve MG'ye hidroliz olmak ve bu maddeler 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumunu artırmaktadır [33]. ILSI (Uluslararası Fen Bilimleri Enstitüsü) 3-MCPD ester oluşumuna etki eden temel faktörleri klor iyonları, gliserol, TG, MG, DG ile birlikte sıcaklık ve süre olarak sıralamıştır. Özellikle MG ve DG'nin yağ içerisindeki oranı arttıkça ester oluşumunda da lineer bir artış olduğu bildirilmiştir [34].

Shimizu ve ark. [35] 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumunu tetikleyen prekürsörlerin etkisini ayrı ayrı tespit etmek amacıyla, 240°C'de klor iyonlarının varlığında ve yokluğunda tri-, di- ve monooleini sıcaklık testine tabi tutmuştur. Ortamda klor iyonu bulunmadığında di- ve monooleinden glisidil esterleri oluştuğu görülmüştür. 3-MCPD esterlerinin oluşumu ise klor iyonu varlığında di- ve monoolein tarafından gerçekleşmiştir. Bunun yanında trioleinin deodorizasyon sıcaklığı boyunca stabil kaldığı ve çok az miktarda ester oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir. Bulgular, di- ve

monooleinin 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumunda etkin prekürsörler olduğunu göstermiştir.

Craft ve ark. [36] tarafından yüksek sıcaklıklarda (280°C'ye kadar) DG'nin glisidil ester oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Oluşumun 230-240°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda daha yüksek olduğu saptanmış ve bu değerin rafinasyon işlemi için üst limit olarak düşünülmesi gerektiği belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada, rafine yağlarda DG seviyelerinin %3-4'ü aşmasıyla, glisidil ester oluşumunun hızlandığı saptanmıştır. Söz konusu oluşumun 200°C'nin altında minimum düzeyde olduğu, ancak özellikle 220-230°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bileşen konsantrasyonunda önemli artışlar gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bazı bitkisel yağlarda tespit edilen 3-MCPD ester değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 incelendiğinde, rafinasyonda uygulanan yüksek sıcaklık nedeniyle rafine edilmiş yağların ham yağlara kıyasla daha fazla 3-MCPD ester içerdiği görülmektedir.

Franke ve ark. [24] rafinasyon işleminin 3-MCPD esterlerinin oluşumu üzerine etkisini incelemek amacıyla, palm ve kanola yağına kimyasal rafinasyon uygulamıştır. Çalışma sonunda, ağartma işleminden sonra palm yağında 3-MCPD ester miktarının 6.1 mg/kg'dan 2.5 mg/kg'a düştüğü, ancak deodorizasyon sonrasında bu değerin 4.6 mg/kg'a yükseldiği gözlenmiştir. Ham kanola yağının deodorizasyonundan sonra 3-MCPD ester seviyesinin arttığı ancak palm yağı ile kıyaslandığında bu artışın daha düşük (1 mg/kg) olduğu belirlenmiştir.

İklim, toprak, bitkilerin büyüme koşulları, genotipleri, hasat teknikleri ve proses koşulları gibi etkenler 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşum seviyesini etkilemektedir [41]. Dünya çapında geniş bir kullanım alanına sahip olduğu için palm yağı üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Palm yağı bir meyve yağıdır ve tohum yağlarına kıyasla daha fazla su içermektedir. Bu nedenle, hidroliz reaksiyonlarına karşı daha hassastır. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan yüksek orandaki MG ve DG ise 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumuna sebep olmaktadır [33]. Palm yağında organoklorlu bileşiklerin varlığı 3-MCPD esterlerinin oluşumu için potansiyel klor kaynağı olarak gösterilmektedir [42]. Palm ağacı yetişirken toprak ve sudan gelen klor iyonlarını absorbe etmekte ve bu durum 3-MCPD oluşumuna zemin hazırlamaktadır [41]. Ayrıca palm yağında 3-MCPD esterlerinin oluşumu, yağın rafinasyonu sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kalması ile doğrudan ilişkilidir [24, 37].

Tablo 1. Farklı bitkisel yağlarda tespit edilen 3-MCPD ester miktarları

Yağ Çeşidi	3-MCPD ester (mg/kg)	Kaynak
Rafine		
Zeytinyağı	1.380-1.630	[37]
Ayçiçek yağı	0.504-1.044	[38]
Fıstık yağı	0.450-1.187	[38]
Aspir yağı	1.400	[39]
Hindistan cevizi yağı	0.600	[39]
Kanola yağı	0.226-1.069	[38]
Susam yağı	0.651-1.344	[38]
Soya yağı	0.224-1.090	[38]
Mısır yağı	0.219-1.826	[38]
Palm yağı	1.294-1.646	[38]
Margarin	0.789-1.602	[38]
Palm çekirdeği yağı	0.200-0.900	[40]
Ham		
Ayçiçek yağı	<0.025-0.098	[38]
Fıstık yağı	<0.025-0.083	[38]
Kanola yağı	<0.025-0.438	[38]
Susam yağı	<0.025-0.356	[38]
Soya yağı	<0.025-0.109	[38]

Bitkisel yağların TG oranları %96-99 aralığında iken, DG oranları %1-2 civarında olabilmektedir. Ancak palm yağına DG oranının %4 ile %12 arasında değiştiği ve ortalama %6.5 olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle palm yağı diğer yağlara kıyasla rafinasyon sırasında daha fazla miktarda 3-MCPD ve glisidil esteri oluşturabilmektedir [43].

Hrniric ve van Duijn [31], palm yağının fiziksel ve kimyasal rafinasyonunda kısmen düşük deodorizasyon sıcaklıklarında bile (230°C) yüksek seviyelerde glisidil ester (~2 mg/kg) oluşabileceğini gözlemlemiştir. Ester miktarı deodorizasyon süresi ve sıcaklığının artması ile artış göstermiştir.

RAFİNE BİTKİSEL YAĞLARDA 3-MCPD VE GLİSİDİL ESTER MİKTARLARININ AZALTILMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Rafine bitkisel yağlarda 3-MCPD ve glisidil ester miktarlarını azaltmada, söz konusu bulaşanların oluşum mekanizmalarının ve olası prekürsörlerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Konu hakkında yapılan çalışmalarda azaltma stratejileri: rafinasyon işlemine girmeden önce bulaşanların olası prekürsörlerinin elimine edilmesi, rafinasyondaki degumming, ağartma, nötralizasyon ve deodorizasyon basamaklarında işlem koşullarının kontrol altına alınması ve rafinasyon sonrası farklı uygulamalarla mevcut bulaşanların minimize edilmesi olarak özetlenebilir.

Rafinasyon Öncesi Alınabilecek Önlemler

Klorun Uzaklaştırılması

3-MCPD ester oluşumuna neden olan prekürsörlerin hammaddeki varlığı iklim, toprak, gübreleme, hasat işlemleri ve saklama koşullarından doğrudan etkilenmektedir [18]. Hammaddedeki klorlu bileşenler 3-MCPD esterlerinin oluşumunda rol alan en önemli prekürsörlerdendir [44]. Bu oluşumu azaltmak için klor

içeren bileşenler rafinasyon öncesinde ham yağdan uzaklaştırılmalıdır. Ham yağlarda klorlu bileşenleri azaltmak için yağlar çeşitli çözücülerle yıkanabilmektedir. Craft ve ark. [45] tarafından yapılan çalışmada, ham palm yağı deodorizasyon işleminden önce etanol: su (1:1) ile yıkanmış ve 3-MCPD ester miktarının yaklaşık %30 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte en iyi etki palm meyvesi pulpunun yağ ekstraksiyonu öncesi yıkanması ile elde edilmiştir. Yıkama işlemine tabi tutulmamış deodorize palm yağına kıyasla ester miktarında %95 oranında azalma gözlenmiştir.

Yine farklı bir çalışmada klor iyonlarını uzaklaştırmak için ham palm yağı su ve/veya etanol ile yıkanarak 3-MCPD ester miktarı %20-30 oranında azaltılmıştır [18]. Sonuç olarak, ham bitkisel yağların polar çözücülerle (kloruz su veya etanol: su) yıkanması suda çözünen kloru uzaklaştırmaya ve 3-MCPD ester oluşumunu azaltmaya yardımcı olmaktadır [41].

Nagy ve ark. [46] 3-MCPD esterlerini azaltmak için herhangi bir çözücü kullanmadan belirli organoklorlu bileşenlerin tuzak ajanları (MG'ler) kullanılarak yağdan uzaklaştırılmasını hedefleyen bir çalışma yürütmüştür. İşlem, ham bitkisel yağların tuzak ajanlar ile karıştırılması, homojenizasyonu ve daha sonra tuzak ajanların kristallendirilerek yağdan ayrılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ham ayçiçek, soya ve mısır yağları kullanılmıştır. Monostearin gibi yüksek erime noktası ve yüksek polariteye sahip tuzak ajanların yüksek erime noktası ve düşük polariteye sahip (palmsterain) ya da yüksek polarite düşük erime noktasına sahip (monoolein/monolinolein) tuzak ajanlara kıyasla daha etkili olduğu gözlenmiştir. Organoklorlu bileşenlerin tuzak ajanlar tarafından yakalanması ile ısıtma işlemi tabi tutulan yağların çeşidine bağlı olarak MCPD ester miktarlarında %60-90 oranında azalma gözlenmiştir.

Gliseritler

Palm yağı diğer bitkisel yağlara kıyasla daha fazla DG (ortalama %6.5) içermektedir. Bu durum, palm yağının 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumuna neden daha hassas olduğu sorusunu açıklamaktadır. Yüksek oranda su içeren yağlı hammaddelerde lipaz aktivitesi de yüksek olmakta ve TG'nin hızlı hidrolizi ile yüksek miktarda DG meydana gelebilmektedir. Palm yağı rafinasyon işlemine ne kadar az DG ile girerse, 3-MCPD ve glisidil ester oluşumunda da o oranda azalma sağlanabilmektedir. Bunu başarmak için temel şart, ham maddenin dikkatli seçilmesi (özellikle palm meyvesi) ve paketlenmesidir. Ayrıca hızlı hasat ve sterilizasyon işlemlerine de önem verilmelidir [43].

Rafinasyon Sırasında 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Azaltılması

Degumming, Ağartma ve Nötralizasyon

Ramli ve ark. [47] tarafından yapılan çalışmada, degumming işleminde su (%2) ve farklı konsantrasyonlarda fosforik asit (%0.02-0.1) kullanılırken, ağartma işleminde ise %1 oranında 6 farklı (nötral ve asit ile aktifleştirilmiş) ağartma toprağı kullanılmıştır. Sonuç olarak, ham palm yağında 3-MCPD esterleri tespit edilemezken, fosforik asitle yapışkan maddeleri giderilmiş (%0.1) ve asit ile aktifleştirilmiş toprakla ağartılmış rafine yağlarda 3-MCPD esterlerinin yüksek seviyede (3.89 mg/kg) olduğu gözlenmiştir. Buna karşın su ile yapışkan maddeleri giderilmiş ve nötral ağartma toprağı ile ağartılmış yağlarda esterlerin daha düşük seviyede (0.25 mg/kg) olduğu görülmüştür. Bulgular değerlendirildiğinde, degumming işlemi sırasında asit kullanımının 3-MCPD ester prekürsörlerinin oluşumunu aktive ettiği ve daha yüksek miktarda ester oluşumuna sebep olduğunu sonucuna varılmıştır.

Asidik topraklar proton vererek organik bileşiklerin protonlaşmasına neden olabilirler ve birçok organik reaksiyonu katalizleyebilirler [48]. Klor varlığında gliseritlerin protonasyonu görülmekte ve bu durum 3-MCPD esterlerinin oluşumuna sebep olmaktadır. Ağartma işleminde nötral pH'ya yakın ağartma toprağı kullanımının, 3-MCPD ester oluşumunu azalttığı düşünülmektedir [43, 47].

Hew ve ark. [49] rafine palm yağında bulunan 3-MCPD ve glisidil esterlerini azaltmak amacıyla fiziksel rafinasyonun degumming ve ağartma basamaklarını yeniden düzenlemiştir. Yapışkan maddelerin giderilmesinde %1 oranında fosforik asit kullanımından sonra %1 oranında deiyonize su ile işleme devam edilmiştir. Prosese dahil edilen bu işlemin yağın kalitesinden ödün vermeden ester içeriğini önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca %0.5, 1.0 ve 1.5 olmak üzere farklı dozlarda ağartma toprağı kullanımının ester oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, ağartma toprağının asitlik seviyesinin esterleri gidermede anahtar rol oynadığını, minimum ester oluşumu için ağartma topraklarının optimum dozda (%1) kullanılması gerektiğini ve ağartmada yüksek asitlik

ağartma toprağından kaçınılması gerektiğini göstermiştir. 3-MCPD ve glisidil esterlerinin azaltılmasında en etkili sonuç, doğal ve nötral ağartma toprağına kıyasla hafif asidik ağartma toprağının (pH≈5) kullanılması ile elde edilmiştir.

Nötralizasyon işleminden sonra sabunların giderilmesi amacıyla bir veya daha fazla su ile yıkama işleminin uygulanması, 3-MCPD ester içeriğinin azalmasını sağlamaktadır. Yıkama işlemi ile klorlu bileşiklerin azaldığı belirtilmiştir. İlave olarak, serbest asitlik kostik yoluyla nötralize edildiğinden, deodorizasyon işlemi fiziksel rafinasyonda uygulanan sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmektedir ve bu durum ester oluşumunun azalmasını sağlamaktadır [44].

Deodorizasyon

3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumunda en kritik aşama rafinasyon işleminin deodorizasyon basamağıdır. Çünkü ester oluşumu sıcaklığın artması ile artmakta ve 240°C üzerinde maksimum seviyeye ulaşmaktadır [43]. Glisidil ester oluşumu doğrudan yüksek sıcaklıkla ilişkili olduğu için, bu bileşiklerin oluşumunu azaltmak 3-MCPD esterlerini azaltmaktan daha kolaydır. Glisidil esterleri termal işlemler neticesinde kısmi gliseritlerin (MG, DG) varlığında oluşmaktadır ve bu esterlerin oluşumu için klorlu bileşiklerin varlığına ihtiyaç yoktur [18, 36, 41, 50]. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda deodorizasyon işlemi uygulamak (230°C altında) glisidil ester oluşumunu azaltabilmektedir [41, 51].

Özdikicierler ve ark. [52] tarafından yapılan çalışmada, buhar distilasyon parametreleri (sıcaklık, basınç ve su akış hızı) optimize edilerek, ham zeytinyağı ve pirina yağında 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumunun azaltılması hedeflenmiştir. Çalışmada, zeytinyağı eldesinde herhangi bir sıcaklık uygulaması bulunmadığından, buhar distilasyonu öncesinde zeytinyağına 3-MCPD ve glisidil esterlerine rastlanmamıştır. Ancak pirinadan yağ ekstrakte edilmeden önce yüksek sıcaklıkta uygulanan kurutma işleminin (300-400°C) pirina yağında 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir. İlave sıcaklık ve buhar distilasyonu uygulamaları sonunda pirina yağındaki 3-MCPD ester miktarının 10.9 mg/kg'a kadar yükseldiği tespit edilmiştir. Bu durum pirina yağının 3-MCPD ve glisidil esterleri oluşumuna çok yatkın olduğunu ve sıcaklığın her iki bulaşanın oluşumunu tetiklediğini göstermektedir. Zeytinyağı ve pirina yağındaki 3-MCPD ve glisidil ester miktarlarının minimum düzeye indirilmesi amacıyla buhar distilasyon koşulları optimize edilmiş ve zeytinyağı için buhar distilasyon sıcaklığı: 230°C; su akış hızı: 1.2 mL/dk.; basınç: 4 mbar, pirina yağı için ise buhar distilasyon sıcaklığı: 230°C; su akış hızı: 1 mL/dk.; basınç 2 mbar olarak bulunmuştur.

Son zamanlarda geleneksel deodorizasyon işlemine alternatif olarak düşük sıcaklıkta uzun süreli deodorizasyon ve yüksek sıcaklıkta kısa süreli deodorizasyonun kombinasyonu olan ikili deodorizasyon yöntemleri önerilmektedir. İlk adımda 200°C'de 120 dk., ikinci adımda 250°C'de 5 dk. uygulanan deodorizasyon

işleminin 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarını azalttığı gözlenmiştir [43]. Aynı kaynaktan deodorizasyon işlem sıcaklığının düşürülmesi için kullanılabilecek bir diğer seçenek olarak moleküler distilasyon yöntemi gösterilmektedir [43]. Moleküler distilasyon, sıcaklığa duyarlı ve normal kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda parçalanabilen bileşenler için kullanılan bir sistemdir. Uçucu bileşenlerin zarar görmeden daha düşük sıcaklıklarda yağdan uzaklaştırılmasına olanak sağlamaktadır [53, 54]. Pudol ve ark. [53] yaptıkları çalışmada, geleneksel deodorizasyon işleminde gözlenen yüksek 3-MCPD ve glisidil ester oluşumu nedeniyle, moleküler distilasyon tekniğini denemişlerdir. Bu teknik, öncelikle deodorizasyon işleminden önce serbest asitler ile birlikte MG ve DG'lerin uzaklaştırılması için bir ön işlem olarak uygulanmıştır. Bulgular, 3-MCPD esterlerinin moleküler distilasyon yöntemi uygulanan palm yağında oluşmadığını göstermiştir. Bunun yanında palm yağında çok düşük miktarda glisidil esterleri tespit edilmiştir. Moleküler distilasyonla elde edilen yağın kimyasal kalitesinin geleneksel yöntemle elde edilen yağinki ile benzer olduğu ancak tadı, kokusu ve özellikle renginin geleneksel yöntemle kıyasla negatif özellik gösterdiği saptanmıştır. Çözüm olarak, moleküler distilasyon sonrası yağa ılımlı bir deodorizasyon uygulanmış ve 180°C'de 120 dk. sonunda yağın tadı ve kokusunun iyileştiği gözlenmiştir.

Diğer taraftan, rafine yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterlerinin moleküler distilasyon kullanılarak azaltılmasıyla ilgili 2015 yılında alınmış bir patent mevcuttur [55]. Araştırmada, 0.001-3 mbar basınç ve 200-280°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Uygulanan yüksek vakum ve sıcaklıklarda söz konusu bulaşanların rafine yağlardan yüksek oranda uzaklaştırılabildiği tespit edilmiştir.

Matthäus ve ark. [18], deodorizasyonda sıyırıcı buhar oluşumunda su yerine farklı oranlarda formik asit çözeltisi (%5 ve 10) kullanarak ester oluşumlarındaki azalmayı incelemiştir. Formik asit kullanımı glisidil ester oluşumunu yaklaşık %35 oranında azaltmıştır. 3-MCPD esterlerindeki azalmanın ise sırasıyla %20 ve %40 olduğu tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonda formik asit kullanımı, düşük ester içeriğiyle sonuçlanmıştır.

3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin İşlenmiş Yağlardan Uzaklaştırılması

Bornscheuer ve Hesseler'in [56] yaptıkları çalışmada, 3-MCPD'nin uzaklaştırılması için 3-MCPD esterlerinin gliserole degradasyonu ile enzimatik bir yol izlenmiştir. 3-MCPD yağ asidi esterleri öncelikle lipaz ile serbest 3-MCPD'ye hidroliz edilmiş, daha sonra oluşan serbest 3-MCPD HDD (halohidrin dehalojenaz) ile epoksit ve ardından EH (epoksit hidrolaz) kullanımıyla gliserole hidroliz olmuştur. Bu iki enzim ilavesi ile 3-MCPD toksik olmayan gliserole dönüştürülmüş ve reaksiyon sonunda ortamdaki 3-MCPD çok önemli oranda uzaklaştırılmıştır.

Strijowski ve ark. [57] farklı adsorban maddelerin, rafine palm yağındaki polar maddeler ile 3-MCPD ve glisidil esterlerini azaltma yeteneklerini test etmiştir. Çalışmada 9 farklı ticari inorganik adsorban madde seçilmiştir.

Adsorbanlardan sadece birkaçı palm yağındaki polar bileşenlerin (MG, DG) azalmasını sağlamıştır. Özellikle AMS2 (amorf magnezyum silikat, >%70 magnezyum silikat) ve Z2'nin (sönmüş zeolit, <%1 su) bu bileşenlerin miktarlarını yaklaşık %25 oranında azalttığı gözlenmiştir. Buna karşın, SAS (sodyum alüminyum silikat) gibi diğer ticari adsorbanların polar bileşenler üzerinde ihmal edilebilir düzeyde etkileri olduğu gözlenmiştir. Ayrıca adsorban maddelerin 3-MCPD ve glisidil esterlerini azaltma potansiyelleri de araştırılmıştır. İki adsorbanın (sönmüş zeolit Z2 ve silikon kalsiyum silikat) palm yağındaki bulaşan miktarını başlangıça göre %40'a kadar azalttığı gözlenmiştir. Diğer adsorbanların ise ya ihmal edilebilir düzeyde etkisi (silikon oksit, sodyum alüminyum silikat) ya da artırıcı etkisi (sentetik kalsiyum silikat) olduğu tespit edilmiştir.

Matthäus ve ark. [58] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, RBD (rafine edilmiş, ağartılmış ve deodorize edilmiş) palm yağının buzdolabında bekletilmesiyle palm yağı örneklerinin glisidil ester miktarlarında azalma olduğunu belirlenmiştir. Farklı derecelerde gerçekleşen azalma hızı, aylık bazda 15°C'de 0.2 mg/kg, 10°C'de 0.3 mg/kg, 5°C'de 0.4 mg/kg, -20°C'de 0.1 mg/kg ve 20°C'de ise 0.0 mg/kg olarak bulunmuştur.

Li ve ark. [59] bütillendirilmiş hidroksi tolüen (BHT), bütillendirilmiş hidroksi anisol (BHA), tersiyer bütillhidrokinon (TBHQ), propil gallat (PG), L-askorbil palmitat (AP) ve α -tokoferol'ün 3-MCPD ester oluşumunu azaltma etkilerini araştırmıştır. Bulgular, çalışmada kullanılan tüm antioksidanların 3-MCPD ester oluşumunu azaltmada etkili olduğunu göstermiştir. TBHQ'nun %40 ile en yüksek, α -tokoferol'ün ise %20 azaltma oranıyla en düşük etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. TBHQ, PG ve AP'nın pratikte 3-MCPD esterlerini azaltmada potansiyel inhibitör olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

SONUÇ

3-MCPD ve glisidil esterleri bitkisel yağlarda ve yağ içeren gıdalarda yüksek sıcaklık uygulamaları ile oluşan işlem bulaşanlarıdır. Potansiyel karsinogen etkilere sahip oldukları kanıtlanan bu bulaşanlar hakkında çok sayıda araştırma yapılmakta ve tüketime sunulan rafine bitkisel yağlarda 3-MCPD ve glisidil esterlerinin varlığı rapor edilmeye devam etmektedir. Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda, söz konusu bulaşanların oluşumunun engellenmesi ve var olanların da yağdan mümkün olduğunca uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda rafinasyon işlemi öncesi: MG-DG miktarı düşük hammadde seçimi, uygun hasat ve depolama yöntemlerinin kullanılması, polar çözücülerle serbest klor iyonunun uzaklaştırılması; rafinasyon işlemi sırasında: su ile degumming ve düşük asitli ya da nötral ağartma toprağı ile ağartma yapılması, nötralizasyon işlemi su ile çoklu yıkama yapılması ve yağ bileşimine uygun deodorizasyon sıcaklık ve sürelerinin seçilmesi; rafinasyon sonrası ise: enzim, adsorban ve antioksidan kullanımı gibi yöntemler önerilmiştir. Her ne kadar bulaşanların azaltılması ile ilgili olumlu gelişmeler yaşansa da, henüz endüstriyel düzeyde istenen sonuç

tam anlamıyla elde edilememiştir. Bu nedenle konuya ilişkin daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Freudenstein, A., Weking, J., Matthäus, B. (2013). Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(3), 286-294.
- [2] Li, C., Li, L., Jia, H., Wang, Y., Shen, M., Nie, S., Xie, M. (2016). Formation and reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in peanut oil during physical refining. *Food Chemistry*, 199, 605-611.
- [3] EFSA (2013). Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. *EFSA Journal*, 11(9), 3381.
- [4] Svejková, B., Novotný, O., Divinova, V., Reblova, Z., Doležal, M. (2004). Esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in foodstuffs. *Czech Journal of Food Sciences*, 22(5), 190-196.
- [5] Velíšek, J., Davidek, J., Hajšlová, J., Kubelka, V., Janíček, G., Máňková, B. (1978). Chlorohydrins in protein hydrolysates Chlorhydrinein. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 167(4), 241-244.
- [6] Davidek, J., Velíšek, J., Kubelka, V., Janíček, G., Šimicová, Z. (1980). Glycerol chlorohydrins and their esters as products of the hydrolysis of tripalmitin, tristearin and triolein with hydrochloric acid. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 171(1), 14-17.
- [7] CVUA (2007). 3-MCPD Ester in raffinierten speisefetten und ölen – ein neu erkanntes weltweits problem. Available from: <http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?ID=717&subid=1> (Accessed:09.12.2018).
- [8] Zelinková, Z., Novotný, O., Schůrek, J., Velíšek, J., Hajšlová, J., Doležal, M. (2008). Occurrence of 3-MCPD fatty acid esters in human breast milk. *Food Additives and Contaminants*, 25(6), 669-676.
- [9] EFSA (2016). Risks for human health related to the presence of 3-and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. *EFSA Journal*, 14(5), 04426.
- [10] IARC (2013). Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol. 101, pp. 349-374.
- [11] IARC (2000). Some industrial chemicals, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, Vol. 77, pp. 469-487.
- [12] EU Directive (2018). Commission Regulation (EC) No 2018/290 of 26 February 2018 Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of glycidyl fatty acid esters in vegetable oils and fats, infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children. *Official Journal the European Union*, L 55:27-29.
- [13] TKG (2011). Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, Resmi Gazete sayı: 28157 (3. Mükerrer).
- [14] EFSA (2018). Update of the risk assessment on 3-monochloropropanediol and its fatty acid esters. *EFSA Journal*, 16(1), 5083.
- [15] Li, H., Chen, D., Miao, H., Zhao, Y., Shen, J., Wu, Y. (2015). Direct determination of fatty acid esters of 3-chloro-1, 2-propanediol in edible vegetable oils by isotope dilution-ultra high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1410, 99-109.
- [16] Bakhiya, N., Abraham, K., Gürtler, R., Appel, K.E., Lampen, A. (2011). Toxicological assessment of 3-chloropropane-1, 2-diol and glycidol fatty acid esters in food. *Molecular Nutrition & Food Research*, 55(4), 509-521.
- [17] Buhrke, T., Weißhaar, R., Lampen, A. (2011). Absorption and metabolism of the food contaminant 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) and its fatty acid esters by human intestinal Caco-2 cells. *Archives of Toxicology*, 85(10), 1201-1208.
- [18] Matthäus, B., Pudiel, F., Fehling, P., Vosmann, K., Freudenstein, A. (2011). Strategies for the reduction of 3-MCPD esters and related compounds in vegetable oils. *European journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 380-386.
- [19] Schilter, B., Scholz, G., Seefelder, W. (2011). Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food: Toxicological aspects. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 309-313.
- [20] BfR (2007). Infant formula and follow-up formula may contain harmful 3-MCPD fatty acid esters. BfR Opinion No: 047/2007.
- [21] Bansal, G., Zhou, W., Barlow, P.J., Lo, H.L., Neo, F.L. (2010). Performance of palm olein in repeated deep frying and controlled heating processes. *Food Chemistry*, 121(2), 338-347.
- [22] Hamlet, C.G., Asuncion, L., Velíšek, J., Doležal, M., Zelinková, Z., Crews, C. (2011). Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1, 2-diol (3-CPD) in foods: What we know and what we assume. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 279-303.
- [23] Šmidrkál, J., Tesařová, M., Hrádková, I., Berčíková, M., Adamčíková, A., Filip, V. (2016). Mechanism of formation of 3-chloropropan-1, 2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining. *Food Chemistry*, 211, 124-129.
- [24] Franke, K., Strijowski, U., Fleck, G., Pudiel, F. (2009). Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1, 2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil. *LWT-Food Science and Technology*, 42(10), 1751-1754.
- [25] Zelinková, Z., Svejková, B., Velíšek, J., Doležal, M. (2006). Fatty acid esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in edible oils. *Food Additives and Contaminants*, 23(12), 1290-1298.
- [26] Chung, H.Y., Chung, S.W., Chan, B.T.P., Ho, Y.Y., Xiao, Y. (2013). Dietary exposure of Hong Kong

- adults to fatty acid esters of 3-monochloropropane-1, 2-diol. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(9), 1508-1512.
- [27] Karabulut, M., Yemişcioğlu, F. (2012). Refined bitkisel yağlarda 3-MCPD. *Analiz'35*, Gıda Tarım Hayvancılık Bakanlığı, İzmir Gıda Laboratuvar Müdürlüğü, 14(8)-10.
- [28] Svejkskova, B., Dolezal, M., Velišek, J. (2006). Formation and decomposition of 3-chloropropane-1, 2-diol esters in models simulating processed foods. *Czech Journal of Food Sciences*, 24(4), 172.
- [29] Seefelder, W., Varga, N., Studer, A., Williamson, G., Scanlan, F.P., Stadler, R.H. (2008). Esters of 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD. *Food Additives and Contaminants*, 25(4), 391-400.
- [30] Kayahan, M. (2005). Yemeklik Yağ Rafinasyon Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, Ankara, Türkiye.
- [31] Hrnčirik, K., van Duijn, G. (2011). An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 374-379.
- [32] Rahn, A.K.K., Yaylayan, V.A. (2011). What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? *European Journal of Lipid science and Technology*, 113(3), 323-329.
- [33] Shahidi, F., Zhong, Y. (2005). Lipid Oxidation: Measurement Methods. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edited by F. Shahidi, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, 2005, pp. 357-385.
- [34] ILSI (2009). 3-MCPD esters in food products, Summary report of a workshop held in Brussels, Belgium. Available from: <http://ilsi.eu/wpcontent/uploads/sites/3/2016/06/Final-version-3-MCPD-esters.pdf> (Accessed: 20.10.2018).
- [35] Shimizu, M., Vosmann, K., Matthäus, B. (2012). Generation of 3-monochloro-1, 2-propanediol and related materials from tri-, di-, and monoolein at deodorization temperature. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(11), 1268-1273.
- [36] Craft, B.D., Nagy, K., Seefelder, W., Dubois, M., Destailats, F. (2012b). Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part II: practical recommendations for effective mitigation. *Food Chemistry*, 132(1), 73-79.
- [37] Weißhaar, R. (2008). 3-MCPD-esters in edible fats and oils—a new and worldwide problem. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(8), 671-672.
- [38] Li, C., Nie, S.P., Zhou, Y.Q., Xie, M.Y. (2015). Exposure assessment of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters from edible oils and fats in China. *Food and Chemical Toxicology*, 75, 8-13.
- [39] Weißhaar, R., Perz, R. (2010). Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(2), 158-165.
- [40] Kuhlmann, J. (2011). Determination of bound 2, 3-epoxy-1-propanol (glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 335-344.
- [41] Codex Alimentarius Commission Committee on Food Additives and Contaminants (2018). Proposed draft code of practice for the reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDE) and glycidyl esters (GE) in refined oils and products made with refined oils, especially infant formula. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, 12-16 March 2018, Utrecht, The Netherlands. Available from: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/resources/circular-letters/en/?y=2018> (Accessed: 15.11.2018).
- [42] Nagy, K., Sandoz, L., Craft, B.D., Destailats, F. (2011). Mass-defect filtering of isotope signatures to reveal the source of chlorinated palm oil contaminants. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 28(11), 1492-1500.
- [43] Matthäus, B., Pudiel, F. (2013). Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially palm oil. *Lipid Technology*, 25(7), 151-155.
- [44] FEDIOL (2015). MCPD esters and glycidyl esters: Review of mitigation measures. <http://www.fediol.be/> (Accessed: 10.10.2018).
- [45] Craft, B.D., Nagy, K., Sandoz, L., Destailats, F. (2012a). Factors impacting the formation of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (*Elaeis guineensis*) oil production. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 29(3), 354-361.
- [46] Nagy, K., Redeuil, K., Lahrichi, S., Nicolas, M. (2019). Removal of organochlorines from vegetable oils and its benefits in preventing formation of monochloropropanediol diesters. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 36(5), 712-721.
- [47] Ramli, M.R., Siew, W.L., Ibrahim, N.A., Hussein, R., Kuntom, A., Abd Razak, R.A., Nesaretnam, K. (2011). Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(11), 1839-1844.
- [48] Frenkel, M. (1974). Surface acidity of montmorillonites. *Clays Clay Miner*, 22(5-6), 435-441.
- [49] Hew, K.S., Asis, A.J., Tan, T.B., Yusoff, M.M., Lai, O.M., Nehdi, I.A., Tan, C.P. (2020). Revising degumming and bleaching processes of palm oil refining for the mitigation of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters (3-MCPDE) and glycidyl esters (GE) contents in refined palm oil. *Food Chemistry*, 307, 125545.
- [50] Destailats, F., Craft, B.D., Dubois, M., Nagy, K. (2012). Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part I: Formation mechanism. *Food Chemistry*, 131(4), 1391-1398.
- [51] Homma, R., Shimizu, M., Moriwaki, J., Kase, M. (2011). Oil or fat composition, PCT Int. Appl. No. (2011) PCT/JP2010/072478, Pub. No.: WO/2011/074575.
- [52] Özdikicierler, O., Yemişcioğlu, F., Gümüskesen, A.S. (2016). Effects of process parameters on 3-MCPD and glycidyl ester formation during steam distillation of olive oil and olive pomace oil.

- European Food Research and Technology*, 242(5), 805-813.
- [53] Pudiel, F., Benecke, P., Vosmann, K., Matthäus, B. (2016). 3-MCPD-and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(3), 396-405.
- [54] Vogel, A.I., Tatchell, A.R., Furnis, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G. (1996). Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry (5th Edition).
- [55] Patent (2015). Mitigation of 2-MCPD, 3-MCPD, esters thereof and glycidyl esters in vegetable oil, No: US20160227809 A1.
- [56] Bornscheuer, U.T., Hesseleer, M. (2010). Enzymatic removal of 3-monochloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) and its esters from oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(5), 552-556.
- [57] Strijowski, U., Heinz, V., Franke, K. (2011). Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 387-392.
- [58] Matthäus, B., Vosmann, K., Weitkamp, P., Grundmann, D., Kersting, H.J. (2016). Degradation of glycidyl esters in RBD palm oil as a function of storage conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(3), 418-424.
- [59] Li, C., Jia, H., Shen, M., Wang, Y., Nie, S., Chen, Y., Zhou, Y., Wang, Y., Xie, M. (2015). Antioxidants inhibit formation of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in model reactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(44), 9850-9854.
-
-