

Yağ Rafinasyonu Sırasında İnsan Beslenmesinde Önemli Fonksiyonel Bileşenlerde Değişimler ve Zararlı Rafinasyon Bileşenlerinin Oluşumu

Şakir Selçuk Seçilmiş  

Gaziantep Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Şehitkâmil, Gaziantep

Geliş Tarihi (Received): 20.02.2020, Kabul Tarihi (Accepted): 29.09.2020

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): selcuksecilmis@gantep.edu.tr (Ş. Selçuk Seçilmiş)

☎ 0 342 317 17 01 📠 0 342 360 11 71

ÖZ

Bitkisel yağlar, içerdikleri ve biyoaktif olarak tanımlanan bileşenler sayesinde sağlık açısından birçok fayda sağlamaktadırlar. Yağlar sadece vücuda enerji sağlamakla kalmayıp, ayrıca vücut ısısının ve dokularının korunmasında, içerisinde çözünen vitaminlerin taşınmasında ve daha birçok önemli fonksiyonların yürütülmesinde rol oynamaktadır. Bitkisel yağlarda bulunan en önemli biyoaktif maddeler arasında bitkisel steroller, karotenler, tokoller, fenolik maddeler ve skualen gibi hidrokarbonlar gelmektedir. Uygulanan rafinasyon şartlarına bağlı olarak, değerli bileşenler kayba uğramakla birlikte, yine rafinasyon şartlarına bağlı olarak yağda meydana gelen reaksiyonlar sonucunda, sağlık açısından risk taşıyan bileşenler de (3-monokloropropan-1-2-diol ve glisidil esterleri) meydana gelebilmektedir. Bu derlemenin ilk kısmında yağ rafinasyon basamakları ve bu süreçler içerisinde fonksiyonel bileşenlerde meydana gelen kayıplar ve nedenleri, ikinci kısmında ise yağ rafinasyonu sırasında meydana gelen zararlı maddelerin oluşumu ve miktarlarının azaltılması konusunda yapılan çalışmalar ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel yağlar, Fonksiyonel bileşenler, Yağ rafinasyonu, 3-monokloropropan-1-2-diol, Glisidil esterleri

Changes in Important Functional Components for Human Nutrition during Oil Refining and Formation of Harmful Refining Components

ABSTRACT

Vegetable oils provide many health benefits because of their ingredients defined as bioactive. Oils not only provide energy to the body, but also play a role in maintaining body temperature and tissues, carrying vitamins dissolved in their structure, and carrying out many other important functions. Among the most important bioactive substances found in vegetable oils are vegetable sterols, carotenes, tocopherols, phenolic substances and hydrocarbons like squalene. Valuable components are lost depending on refining conditions applied, and health-hazard components (3-monochloropropane-1-2-diol and glycidyl esters) may occur as a result of reactions occurring in oils. In the first part of this review, oil refining steps and losses in functional components during these processes and their causes are presented while, in the second part, studies on the formation and reduction of harmful substances that take place during oil refining are discussed.

Keywords: Vegetable oils, Functional components, Oil refining, 3-monochloropropane-1-2-diol, Glycidyl esters

GİRİŞ

Bitkisel yağlar içeriği bakımından insan beslenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Dolayısıyla dünya geneli incelendiğinde; bitkisel kaynaklı yağ tüketimi 158 milyon ton/yıl olmakla birlikte, bu rakamın gittikçe arttığı gözlenmektedir [1, 2]. Yağların içermiş olduğu biyoaktif bileşenler, sağlık üzerine birçok etki sağlamaktadırlar. Yağlar sadece vücuda enerji sağlamakla kalmayıp, ayrıca vücut ısısının ve dokularının korunmasında, içerisinde çözünen vitaminlerin taşınmasında ve daha birçok önemli fonksiyonların yürütülmesinde rol oynamaktadır [3]. Bitkisel yağlarda bulunan en önemli biyoaktif maddeler arasında steroller, renk maddeleri (klorofil ve karotenoidler), tokoller, fenolik maddeler ve skualen gibi hidrokarbonlar gelmektedir. Uygulanan rafinasyon şartlarına bağlı olarak, biyoaktif bileşenler kayba uğramakla birlikte, yine rafinasyon şartlarına bağlı olarak yağda meydana gelen reaksiyonlar sonucunda, sağlık açısından risk oluşturan bileşenler de meydana gelebilmektedir. Özellikle 3-monokloropropan-1-2-diol (3-MCDP) ve glisidil esterleri (GE) rafinasyon sırasında meydana gelebilen ve kanserojen olarak tanımlanan bileşenlerdir [4, 5]. Özellikle son yıllarda sağlık ve beslenme arasında giderek artan önemli bir etkileşim mevcuttur [6]. Bunun sonucunda; endüstri, işlemleri olduğu ürünlerin içerisindeki değerli bileşenleri, uygulanan işlemler boyunca korumak ve gerekirse meydana gelen kaybı, dışarıdan takviye ile destekleme eğilimi içerisinde. Diğer taraftan; uygulanan işlemler sırasında meydana gelebilecek zararlı bileşenlerin de

tamamen önlenmesi ya da miktarının azaltılması da önem arz etmektedir. Dolayısıyla bitkisel ham yağ rafinasyonunda temel amaç; yağ ve değerli bileşenlerin kaybını en aza indirerek, yağda istenmeyen değişik miktardaki safsızlıkları mümkün olduğunca uzaklaştırmak ve zararlı bileşenlerin de oluşumunun önüne geçmek olmalıdır. Bu nedenle günümüzde, bitkisel yağların besin değerini arttırmak için yeni metotların araştırılması devam etmekle birlikte, meydana gelen zararlı bileşenlerin önlenmesi konusunda çalışmalar yapılması da tavsiye edilmektedir [7, 8].

Bu çalışmanın ilk kısmında, yağ rafinasyon basamakları ve bu süreçlerde yağdaki fonksiyonel bileşenlerde meydana gelen kayıplar ve nedenleri, ikinci kısmında ise; yağ rafinasyonu sırasında meydana gelen zararlı maddelerin oluşumu ve miktarlarının azaltılması konusunda yapılan çalışmalar ele alınmıştır.

YAĞ RAFİNASYONU SIRASINDA FONKSİYONEL BİLEŞENLERDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMLER

Bitkisel yağ rafinasyonu; yapışkan maddelerin ayrılması (degumming), nötralizasyon, ağartma, vinterizasyon ve deodorizasyon gibi uygulamaları içeren işlemler bütünüdür. Her bir işlem farklı amaçlar doğrultusunda gerçekleştirilmektedir. Şekil 1'de rafinasyon basamakları ve fonksiyonları gösterilmiştir.

Rafinasyon aşamaları	Giderilen maddeler
Degumming	-----> Gam, fosfolipid, iz metaller
Nötralizasyon	-----> Serbest yağ asitleri
Ağartma	-----> Renk vericiler, ağır metaller, oksidasyon ürünleri
Vinterizasyon	-----> Wax, stearin ve erime noktası yüksek doymuş gliserdiler
Deodorizasyon	-----> Aldehit ve ketonlar, serbest yağ asitleri, oksidatif ürünler

Şekil 1. Yağ rafinasyon basamakları ve fonksiyonları [9].

Yapışkan maddelerin ayrılması (Degumming)

Bitkisel yağ rafinasyonunun ilk aşaması yapışkan maddelerin ayrıştırılmasıdır. Bu aşamada sağlık açısından fayda sağlayan fosfatidilkolin gibi fosfolipitler yağdan uzaklaştırılmaktadır. Fosfatidilkolinin özellikle kardiyovasküler ve karaciğer sağlığının korunmasında önemli bir rol oynadığı ve aynı zamanda bu sistemlerin yenilenmesinde ve gelişmesinde de etkin oldukları bildirilmektedir [10]. Ancak rafinasyonun diğer aşamalarında, çökme eğilimi göstermeleri ve renk koyulaşmalarına neden oldukları için yağdan uzaklaştırılırlar. Diğer rafinasyon basamaklarındaki kadar şiddetli olmasa da, fonksiyonel bileşenlerde meydana gelen kayıplar yapışkan maddelerin ayrılması aşamasında da yaşanmaktadır. Özellikle, E vitamini olarak bilinen tokoferoller bu kayıpların yaşandığı bileşenlerdir. Tokoferoller gıda ve biyolojik sistemlerde,

önemli bir lipit oksidasyonu inhibitörleridir [11]. Ayrıca bazı hastalıkların ve bozuklukların önlenmesinde veya tedavisinde etkin bir rol alırlar [12]. Farklı bitkisel yağlarda yapılan çalışmalarda, yapışkan maddelerin ayrılması sonrası toplam tokoferol miktarında meydana gelen kayıplar bildirilmiştir [13, 14, 15, 16]. Buna karşın bazı çalışmalarda α - ve γ - izomerlerde bir miktar artış gözlemlenirken δ - ve β - izomerlerinde ise düşüş olduğu ifade edilmektedir [13, 17]. Ancak yapılan çalışmalarda, tokoferol kayıp oranlarının değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Kayıp oranlarının %1.4 ile %8.4 gibi geniş bir aralıkta değiştiği gözlemlenmektedir [14, 18, 19, 20]. Bu farklılıklar çalışmalarda kullanılan, değişik bitkisel yağların özelliklerine ve uygulanan yapışkan maddelerin ayrılması şartlarına bağlı olarak ortaya çıktığı düşünülebilir. Bitkisel steroller kolesterol seviyelerini düşürmeleri nedeniyle; koroner kalp hastalık riskini azaltmakta, antiinflamatuvar etkisi göstermekte

ayrıca kanser hücrelerinin apoptosiz indüksiyonunda etkilidirler [21]. Yapışkan maddelerin ayrılması aşamasının steroller üzerinde de etkilerinin olduğu bildirilmektedir. Ayçiçek yağı üzerinde yapılan bir çalışmada, yapışkan maddelerin ayrılması sonrası toplam sterol kaybının %22.4 olduğu bildirilmektedir [20]. Soya yağında yapılan başka bir çalışmada ise, yapışkan maddelerin ayrılması sonrası sterol kaybının %3.6 olduğu vurgulanmaktadır [14]. Aspir yağı üzerinde yapılan bir çalışmada ise, yapışkan maddelerin ayrılması sonrası esterleşmiş sterol miktarlarında ve kompozisyonlarında herhangi değişimin gerçekleşmediği ancak serbest sterol miktarının arttığı raporlanmaktadır [22]. Başka bir çalışmada ise uygulanan yapışkan maddeleri ayırma metodunun steroller üzerindeki etkisi araştırılmış ve su ile gerçekleştirilen ayırma işleminde fitosterol içeriğinin ve kompozisyonun değişmediği ancak asit ile gerçekleştirilen ayırma işlemi neticesinde serbest sterol miktarının bir miktar arttığı bildirilmektedir [23]. Dolayısıyla farklı ayırma metodlarının biyoaktif bileşen kaybı üzerinde etkili olduğu söylenebilmektedir.

Nötralizasyon

Bitkisel kaynaklı yağların raf ömürlerinin korunması amacı ile ortamda bulunan yağ asitlerinin giderilmesi gerekir. Dolayısıyla bu işlem deasidifikasyon olarak da ifade edilen nötralizasyon aşamasında gerçekleştirilmektedir. Nötralizasyon aşamasında da birtakım fonksiyonel bileşen kayıpları gözlenmektedir. Nötralizasyon sırasında meydana gelen sterol kaybının yüksek alkali koşulları ve sabun stokunun yıkanması neticesinde gerçekleştiği bildirilmektedir [24]. Yağda bulunan fenolik bileşiklerin de bu yıkama neticesinde kayba uğradıkları ifade edilmektedir [25]. Başka bir çalışmada ise, nötralizasyon boyunca oluşan sabunun da fenolik kayba katkı sağladığı bildirilmektedir [26]. Kolza tohumu yağının deasidifikasyonu sonucunda fenolik bileşenlerin %94.5 gibi çok yüksek bir oranda kayba uğradığı belirtilmektedir [27]. Soya yağında yapılan bir çalışmada da nötralizasyon sonucunda sterollerin önemli bir kısmının kayba uğradığı raporlanmaktadır. Aynı çalışmada tokoferol kaybının da %22.2 şeklinde gerçekleştiği görülmektedir [14]. Ayçiçek yağında yapılan başka bir çalışmada ise, nötralizasyon sonrası meydana gelen toplam tokoferol kaybının yaklaşık olarak %14.7 olduğu bildirilmektedir [19]. Kanola yağı üzerinde yapılan diğer bir çalışmada ise toplam tohum miktarının %3 olduğu bildirilmektedir. Bu çalışmada toplam tokoferol kaybının da %6 olduğu ifade edilmektedir [13]. Ayçiçek yağında ise nötralizasyon sonrası toplam tokoferol içeriğinde meydana gelen kayıp yaklaşık olarak %15 olarak bulunmuştur. Nötralizasyon sonucunda meydana gelen tokoferol kayıp oranlarının geniş bir aralıkta olduğu dikkat çekmektedir. Çalışmalarda farklı yağ çeşitlerinin kullanılması ve uygulanan nötralizasyon şartları bu farklılıkların ortaya çıkmasında etkili olduğu söylenebilir. Nitekim nötralizasyon sırasında, farklı alkaliler kullanmak sureti ile gerçekleştirilen bir çalışmada; kalsiyum hidroksit, sodyum hidroksite göre fonksiyonel bileşenlerin korunmasında daha etkin olduğu bildirilmektedir [28]. Bununla birlikte; sodyum karbonatın

alternatif bir alkali olabileceği ve sodyum hidroksitle kıyaslandığında, α -tokoferol korunmasında iki kat daha etkin olduğu ifade edilmektedir [29]. Nötralizasyon sırasında kayba uğradığı tespit edilen bir diğer fonksiyonel bileşen skualendir. Deney hayvanları üzerinde yapılan epidemiyolojik çalışmalar sonucunda skualenin; kimyasal olarak indüklenen kolon, akciğer ve deri tümörlerinin inhibe edilmesinde etkili olduğu gösterilmiştir [30]. Zeytin, ayçiçek, kolza, mısır ve soya yağlarında yapılan rafinasyon çalışması sonucunda, nötralizasyon aşamasında skualen değerlerinde meydana kayıp oranları sırasıyla yaklaşık olarak; %13, %7.2, %7 ve %14 olarak bulunmuştur [31].

Ağartma

Temel olarak bazı renk pigmentlerinin, çeşitli özelliklerdeki adsorban materyaller kullanmak sureti ile yağdan uzaklaştırıldığı aşama, ağartma işlemi olarak bilinmektedir. Ağartma sırasında fonksiyonel bileşenlerde meydana gelen kayıplar; mineral asitlerle muamele edilerek adsorbsiyon kapasiteleri artırılan, diğer bir deyişle aktive edilen ağartma topraklarının uzun süren ağartma işlemi boyunca, yağla temas etmesinden kaynaklı gerçekleştiği söylenebilir. Dolayısıyla düşük aktiviteli toprakların kullanımı, besin öğelerinin kaybını minimize etmektedir. Ancak diğer taraftan, kullanılan toprak miktarının artmasına bağlı olarak üretim maliyetlerinde yükselme meydana gelmektedir [32]. Ağartma sırasında tokoferollerde meydana gelen kayıpların kullanılan toprak çeşidine ve miktarına bağlı olarak değiştiği ifade edilmektedir [33]. Yapılan bazı çalışmalarda da genel olarak, ağartma işlemi sırasında meydana gelen tokoferol kaybının yaklaşık %8 olduğu ifade edilmektedir [18, 19, 34, 35]. Ancak yapılan bazı diğer çalışmalarda ise, toplam tokoferol miktarındaki kayıp çok daha fazla olduğu belirtilmektedir. Farklı varyetelerdeki kolza yağında yapılan bir çalışmada, toplam tokoferol kaybının ağartma sonucunda %21.2-27.41 arasında bir değişkenlik gösterdiği vurgulanmaktadır [36]. Ağartma işleminin sterol kayıpları üzerinde de etkin olduğu görülmektedir. Nitekim soya ve mısır yağında yapılmış bir çalışmada, toplam esterleşmiş sterol miktarında kayıpların meydana geldiği tespit edilmiştir Ancak aynı çalışmada, özellikle yağın çeşidine ve uygulanan rafinasyon koşullarına bağlı olarak, esterleşmiş sterol içeriğinde belli bir miktar artış olduğu da ifade edilmektedir [23]. Başka bir çalışmada ise serbest sterollerden; beta sitosterol, kampesterol ve stigmasterol gibi bileşenlerde, ağartma parametreleri koşullarına bağlı olarak bir artış meydana geldiği de görülmektedir [37]. Asitle aktive edilmiş ağartma toprağı tarafından katalizlenen bir dehidrasyon neticesinde; sterodial hidrokarbonlar, steradiene dönüşmektedir. Ayrıca uygulanan ağartma sıcaklığının da bu dönüşüm üzerinde etkin olduğu vurgulanmaktadır. Özellikle 3-5-stigmastadien, β -sitosterol hidrolizi ile meydana gelen ve bitkisel yağlarda tespit edilen en baskın steradienler arasındadır [38]. Ağartmanın skualen üzerinde de tahrip edici bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Bu etkinin araştırıldığı ve beş farklı yağ (ayçiçek, zeytin, mısır, kolza ve soya) üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada, ortalama skualen kaybı yaklaşık %17 kadardır. En yüksek skualen kaybı soya

yağında iken, en düşük skualen kaybı kolza yağında tespit edilmiştir [31]. Palm yağının antioksidan kapasitesinin, rafinasyon şartlarına bağlı olarak değişimini inceleyen bir çalışmada, ağartma sonrasında antioksidan kapasitesinin yaklaşık %50 azaldığı bulunmuştur. Aynı çalışmada ayrıca toplam fenolik içeriğin %50'ne yakını, toplam karotenoid içeriğinin de %70'in üzerinde bir kayba uğradığı görülmektedir [39]. Fındık yağı üzerinde yapılan başka bir çalışmada da antioksidan kapasitesinin özellikle ağartma ve deodorizasyon aşamalarında azaldığı belirtilmektedir. Ayrıca lutein ve zeaksantin gibi karotenoidlerin, özellikle ağartma aşamasından sonra fındık yağında tespit edilmediği bildirilmektedir [26]. Pirinç kepeği yağında bulunan ve önemli bir bileşen olan γ -orizanolün; kolesterol düşürücü, anti diyabetik, anti kanserojen, antioksidan, trombosit kümeleşmesini azaltıcı, sinirsel dengesizlikleri ve menapoz sıkıntılarını azaltıcı, kas kütesini arttırıcı, fekal safra asidi atımını arttırıcı, tümör büyümesini engelleyici ve UV ışığına karşı koruyucu etkileri bildirilmektedir [40-45]. Yapılan bir çalışma sonucunda, pirinç kepeği yağındaki γ -orizanolün %40 oranında kayba uğradığı bildirilmektedir [46].

Deodorizasyon

Rafinasyon aşaması sırasında oluşan ayrıca yağın kendi bünyesinde de yer alan, yağda istenmeyen tat ve koku bileşenlerinin (özellikle kısa zincirli aldehit ve ketonlar) uzaklaştırıldığı aşama deodorizasyondur. Özellikle 220°C'nin üzerine çıkan sıcaklıklar nedeniyle, rafinasyon basamakları arasında en şiddetli işlem koşullarına sahip bir işlem olarak nitelendirilebilir. Dolayısıyla bu aşamada, fonksiyonel bileşen kayıpları çok daha dramatik bir şekilde gerçekleşmektedir. Nitekim ayçiçek yağının deodorizasyonu sonucunda meydana gelen toplam tokoferol kaybı %36 olarak bulunmuştur [47]. Bu kayba yakın bir şekilde, kolza yağında da toplam tokoferol kaybının %38 olduğu bildirilmektedir [13]. Bir başka çalışmada ise; tokoferol kayıplarının, özellikle deodorize distilatı olarak kayba uğradığını ve gerçekleşen kaybın %28.5 olduğu ifade edilmektedir [48]. Sonuç olarak deodorizasyon sırasında

tokoferol kaybının, diğer aşamalara göre çok daha yüksek bir değerde olduğu görülmektedir. Deodorizasyon aşamasında fitosterollerin de yüksek oranlarda kayba uğradığı söylenebilir. Nitekim soya yağı üzerinde yapılan bir çalışmada meydana gelen kaybın %30 olduğu raporlanmıştır [14]. Uygulanan yüksek sıcaklıklar nedeniyle, fitosteroller başka bileşenlere de dönüşebilmektedirler. Bu konuda yapılan bir çalışmada, işlenmemiş (ham) yağlarda steradiene rastlanmazken, deodorizasyon sunucunda steradien miktarının yükseldiği belirtilmektedir [49]. Yapılan başka bir çalışmada ise; deodorizasyon aşamasında steradien miktarının, artan sıcaklıklara bağlı olarak yükseldiği belirtilmektedir [38]. Diğer aşamalarda olduğu gibi deodorizasyon aşamasında da skualen kaybı yaşanmaktadır. Ancak diğer işlemlerle karşılaştırıldığında deodorizasyon aşamasında çok daha şiddetli bir skualen kaybı olduğu söylenebilir. Yapılan bir çalışmada işlenmemiş mısır ve soya yağında skualen miktarı sırasıyla 24.7 ve 18.1 mg/ 100 g yağ şeklinde iken, deodorizasyon sonunda skualen tespit edilememiştir [31]. Başka bir çalışmada ise, soya yağında deodorizasyon sonunda skualen kaybı yaklaşık olarak %38 olarak belirtilmektedir [14].

YAĞ RAFİNASYONU SIRASINDA MEYDANA GELEN ZARARLI BİLEŞENLER

Bitkisel yağ rafinasyonu pazar beklentilerini karşılamak amacıyla gerçekleştirilen farklı ve karmaşık işlemler bütünüdür. Dolayısıyla uygulanan işlem koşullarına bağlı olmakla birlikte, istenmeyen bileşenlerin oluşumunu da neden olmaktadır. Diğer taraftan; yağa çeşitli sebeplerle bulaşmış, bazı kontaminantların da (polisiklik aromatik hidrokarbonlar vb.) yağdan arındırılmasını sağlayarak, sağlıklı ürün elde edilmesine de katkı sunabilmektedir. Yağ rafinasyonu sırasında meydana gelebilen zararlı bileşiklerin başında, 3-monokloropropan-1-2-diol ile glisidil esterleri gelmektedir (Şekil 2). Bazı rafine edilmiş bitkisel yağlara ait 3-MCPD ve GE içerikleri Tablo 1'de verilmiştir.

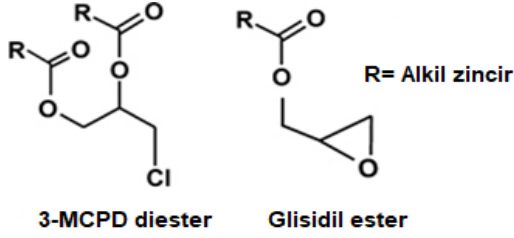
Tablo 1. Bazı rafine edilmiş bitkisel yağların 3-monokloropropan-1-2-diol ve glisidil ester içerikleri [50].

Yağ çeşidi	3-MCPD esterleri	Glisidil esterleri
Palm yağı	1.7 mg/kg	0.5 mg/kg
Hindistan cevizi yağı	0.6 mg/kg	0.5 mg/kg
Zeytinyağı	1.2 mg/kg	0.3 mg/kg
Ayçiçek yağı	1.0 mg/kg	0.4 mg/kg
Kolza tohumu yağı	0.4 mg/kg	< 0.1 mg/kg
Soya yağı	0.9 mg/kg	0.5 mg/kg
Aspir yağı	1.4 mg/kg	0.8 mg/kg
Mısır-özü yağı	1.7 mg/kg	0.6 mg/kg

3-MCPD ve GE ham yağda bulunmazken, özellikle rafinasyon sürecinde uygulanan yüksek sıcaklıklara bağlı olarak meydana geldiği ifade edilmektedir [51, 52]. Bu bileşenler yağ asitleri ile esterleşmek suretiyle yağda bulunmaktadır [53]. Yüksek sıcaklık varlığında;

trigliseritlerin mono ve digliseritlere parçalanarak GE' ye dönüştüğü ve ortamda klor iyonu bulunması halinde de 3-MCPD esterleri meydana geldiği belirtilmektedir [54]. Ancak literatürde, öncül bileşenleri ve reaksiyonun seyir tarzı dahil, 3-MCPD esterlerinin oluşum mekanizması

hakkında farklı kuramlar mevcuttur. Örneğin bazı araştırmacılar muhtemel öncül bileşenleri; triaçilgliserol (TAG), diaçilgliserol (DAG) ve monoaçilgliserol (MAG) olarak öne sürmüştür [55, 56]. Ancak diğer taraftan bazı araştırmacılar da; TAG ve 3-MCPD ester içeriği arasında, lineer bir ilişkinin olmadığını ve MAG'lerin büyük çoğunluğunun rafinasyon sırasında giderildiğini belirtmektedir. DAG içeriğinin diğer yağlarla kıyaslandığında özellikle; 3-MCPD ester kütlesi içeren palm yağında belirgin olduğu, dolayısıyla palm yağı için DAG'ın büyük olasılıkla öncü bileşen olduğu ifade edilmektedir [57].



Şekil 2. 3-MCPD ve glisidil ester yapısı [54].

İşlem koşullarına ve kimyasal rekabetin 3-MCPD esterleri üzerindeki etkisine göre, 4 oluşum mekanizması öne sürülmektedir. Önerilen mekanizmalardan ikisi, gliserol omurga karbon atomlarının ester grubu (yol 1) veya protonlanmış hidroksil grubu (yol 2) üzerindeki klorür iyonu tarafından reaksiyona girdiği şeklindedir. Diğer iki yol ise, açiloksonyum iyonu (yol 3) veya GE (yol 4) gibi reaktif ara maddelerin oluşumunu önermektedir [58, 59]. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) tarafından genotoksik olmayan bir kontaminant olarak tanımlanan 3-MCPD için, tolere edilebilir günlük limitin 2 µg/kg olduğu rapor edilmiştir. Yağlarda 3-MCPD varlığı ve bunun rafinasyon ile bağlantısı, ilk olarak Zelinkova ve ark. [60] tarafından raporlanmıştır Söz konusu çalışmada; içinde rafine zeytinyağının da bulunduğu, farklı bitkisel yağlardaki serbest formdaki 3-MCPD'nin <3-24 µg/kg aralığında olduğu, ancak bağlı formdaki 3-MCPD'nin özellikle rafine yağlarda çok daha yüksek olduğu (<300-2462 µg/kg) bildirilmektedir. Özellikle palm yağı gibi meyve yağları bu maddelerin oluşumuna çok daha duyarlı görünmektedir [61]. Ancak zeytin ve avokado yağı da palm yağı gibi meyve yağı olmalarına rağmen, 3-MCPD oluşumu çok daha azdır. Bu durumun palm yağındaki DAG içeriğinin bu yağlara kıyasla daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [57]. Zeytinyağı ve prina yağlarının buhar distilasyonu sırasında 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumunun incelendiği bir çalışmada buhar distilasyonu öncesinde zeytinyağında bu bileşenlere rastlanılmamıştır. Ancak yağ ekstraksiyonu öncesinde prina yağına uygulanan kurutma işleminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ve buhar distilasyonu ile birlikte yüksek sıcaklıkların devam ettirilmesi neticesinde prina yağında toplam 3-MCPD değeri 10.9 mg/kg'a kadar çıkmaktadır [62].

3-MCPD ester içeriğini azaltmak için, en uygun reaksiyon yolunu belirlemek ve 3-MCPD esterlerinin öncü bileşenlerini açıklığa kavuşturmak son derece önemlidir [60]. Ayrıca 3-MCPD esterlerinin ve ilgili

maddelerin içeriğini azaltmanın alternatif yolları düşünülmelidir. Yemelik yağların; hammaddeden hazır ürüne kadar işleme yoluna bakarak, 3-MCPD esterlerinin ve ilgili bileşiklerin azaltılmasına yol açabilecek 3 strateji vardır. Bunlardan biri, yağ rafinasyonu sırasında ester oluşumunu tetikleyen kritik reaktantların ham yağdan uzaklaştırılmasıdır. Bir diğer strateji ise, rafinasyon boyunca işlem şartlarının değiştirilmesi şeklinde olabilir. Bu aşamada rafine yağın; dayanıklılığı, duyu kalitesi ve diğer kontaminantların varlığı gibi birden fazla parametre olduğu için optimizasyon stratejisi zor bir metottur. Son olarak bir diğer strateji de rafinasyon sonrası oluşan, 3-MCPD esterlerinin rafine yağdan uzaklaştırılması şeklindedir [57].

Yerfıstığı yağının fiziksel rafinasyonunun 3-MCPD oluşumuna etkisinin incelendiği bir çalışmada; yapışkan maddelerin ayrılması ve ağartma sırasında, 3-MCPD oluşuma neden olan bileşenlerin kısmen uzaklaştırıldığını ve ağartılmış yağın, deodorizasyon öncesi yıkamak suretiyle, 3-MCPD esterlerinin oluşumunun azalttığı ifade edilmektedir. Ayrıca deodorizasyon öncesi; toksik olmayan ve ucuz bir madde olan diasetin kullanımının, 3-MCPD oluşumunu azalttığı raporlanmaktadır [63]. Başka bir çalışmada ise, rafine edilmeden önce ham yağın yıkanması ile rafinasyon sırasında 3-MCPD esterlerinin oluşumunun, bir ölçüde azaltıldığı vurgulanmaktadır [57]. Palm yağında yapışkan maddelerin ayrılması ve ağartma parametrelerinin 3-MCPD esterlerinin oluşumu üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada ise, yapışkan maddelerin ayrılması işleminin su ile ağartma işleminin de natürel ağartma toprağıyla çalışılan örneklerde, nihai 3-MCPD içeriğinin diğer örnekler içerisinde en düşük olduğu bildirilmektedir. Çalışmada ayrıca; özellikle sıcaklıkla birlikte, yapışkan maddelerin ayrılması sırasında kullanılan asitlerin ve asitle muamele edilerek aktive edilen ağartma topraklarının, 3-MCPD oluşumunu tetiklediği raporlanmaktadır [64]. Benzer görüş başka bir çalışmada da ifade edilmektedir [65]. Su ile gerçekleştirilen yapışkan maddelerin ayrılması sonucunda 3-MCPD ve GE'de meydana gelen düşüş miktarı sırasıyla %84 ve %26; nötralizasyon işleminin sodyum bikarbonat (NaHCO₃) veya potasyum hidroksitle (KOH) yapılması neticesinde düşüş oranları benzer sıra ile %81 ve %84; ağartma sırasında nötr ağartma toprağı ve magnezyum silikat (Magnesol R 60) kullanımı ile meydana gelen düşüş miktarı yine sıra ile %46 ve %67 şeklinde raporlanmaktadır. Ayrıca çift deodorizasyon ve bazı katkıları kullanmak sureti ile uygulanan deodorizasyon uygulamaları, bu bileşenlerin azaltılmasında umut verici bir yöntem olarak vurgulanmaktadır [4]. Rafine edilmiş palm yağının adsorban madde kullanmak suretiyle 3-MCPD azaltılmasına yönelik gerçekleştirilen bir çalışmada ise, 9 farklı inorganik adsorban madde incelenmiş ve içlerinden kalsine zeolit ve sentetik magnezyum silikat ile %40'lık bir düşüş elde edilmiştir [66]. Özellikle son yıllarda yağ rafinasyonu sırasında meydana gelen zararlı bileşiklerin oluşumunun önlenmesine ya da azaltılmasında minimal rafinasyon kavramı ön plana çıkmaktadır. Bu amaçla rafinasyon kademelerinde daha ılıman koşulların uygulanması, zayıf alkallerin ve

alternatif adsorbantların kullanılması, rafinasyon kademelerinin azaltılması ile istenmeyen reaksiyonların engellenmesi hedeflenmektedir [67].

SONUÇ

İnsan beslenmesinde önemli bileşenler, yağ rafinasyonu sırasında uygulanan işlemler neticesinde farklı miktarlarda kayba uğramaktadır. Özellikle tokoller, fenolik bileşikler, bitkisel steroller, skualen gibi biyoaktif maddeler rafinasyon sırasında ya biyolojik olarak etkisini kaybetmekte ya da miktar olarak azalmaktadır. Diğer taraftan rafinasyon sırasında yine işlem koşullarına bağlı olmakla birlikte, insan sağlığını tehdit eden bir takım zararlı bileşenlerin de meydana geldiği bilinmektedir. Son yıllarda tüketicilerin de bilinçlenmesi ile işlem görmüş gıdalara olan ilgi azalmakta, bunun sonucu olarak da işlem görmemiş ya da az işlem görmüş gıda ürünlerine ilgi duyulmaktadır. Bu nedenle kayıpların önüne geçilmesi ve zararlı bileşen oluşumunun önlenmesi ya da miktarının azaltılması amacıyla; rafinasyon basamaklarının ve uygulanan işlem koşullarının, yeniden gözden geçirilmesi ve bu bileşenlerin korunmasına yönelik yenilikçi metotlar üzerinde yapılan çalışmalar son derece önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ostfeld, R., Howarth, D., Reiner, D., Krasny, P. (2019). Peeling back the label exploring sustainable palm oil ecolabelling and consumption in the United Kingdom. *Environmental Research Letters*, 14(1), 014001.
- [2] Mahlia, T.M.I., Ismail, N., Hossain, N., Silitonga, A.S., Shamsuddin, A.H. (2019). Palm oil and its wastes as bioenergy sources: a comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 1-18.
- [3] Yang, R., Zhang, L., Li, P., Yu, L., Mao, J., Wang, X., Zhang, Q. (2018). A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China. *Trends in Food Science and Technology*, 74, 26-32.
- [4] Oey, S.B., Van der Fels-Klerx, H.J., Fogliano, V., Van Leeuwen, S.P. (2019). Mitigation Strategies for the Reduction of 2-and 3-MCPD Esters and Glycidyl Esters in the Vegetable Oil Processing Industry. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18(2), 349-361.
- [5] *World Health Organization. (2013). Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 101, 349-374.
- [6] Mancini, A., Imperlini, E., Nigro, E., Montagnese, C., Daniele, A., Orrù, S., Buono, P. (2015). Biological and nutritional properties of palm oil and palmitic acid: effects on health. *Molecules*, 20(9), 17339-17361.
- [7] Hidalgo, F.J., Zamora, R. (2006). Peptides and proteins in edible oils: Stability, allergenicity, and new processing trends. *Trends in Food Science and Technology*, 17(2), 56-63.
- [8] Cheng, W.W., Liu, G.Q., Wang, L.Q., Liu, Z.S. (2017). Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: a review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(2), 263-281.
- [9] Demirkol, E. (2015). Rafine yağ tesislerinde deodorize kolonu seviye ölçümü. *Gıda2000 Gıda Teknolojisi ve Tarım Dergisi*. <http://www.gida2000.com/rafine-yag-tesislerinde-deodorize-kolonu-seviye-olcumu.html>. Son erişim tarihi: 23.09.2019.
- [10] Teberikler, L., Koseoglu, S., Akgerman, A. (2001). Selective extraction of phosphatidylcholine from lecithin by supercritical carbon dioxide/ethanol mixture. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(2), 115-120.
- [11] Kamal-Eldin, A., Appelqvist, L.Å. (1996). The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, 31(7), 671-701.
- [12] Niki, E. (2019). Vitamin E: Chemistry and Nutritional Benefits. Vitamin E: Structure, Properties and Functions. Edited by E. Niki, Royal Society of Chemistry, Croydon CR044YY, England, 269p.
- [13] Garcia, R.A., Schulte, E., Esteves, W., Brühl, L., Mukherjee, K.D. (1996). Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(5), 587-592.
- [14] Guffinger, T., Letan, A. (1974). Quantitative changes in some unsaponifiable components of soya bean oil due to refining. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25(9), 1143-1147.
- [15] Wei, P.C., May, C.Y., Ngan, M.A., Hock, C.C. (2004). Degumming and bleaching: effect on selected constituents of palm oil. *Journal of Oil Palm Research*, 16(2), 57-63.
- [16] Liu, R., Shi, L., Zhang, Z., Zhang, T., Lu, M., Wang, X. (2019). Effect of refining process on physicochemical parameters, chemical compositions and in vitro antioxidant activities of rice bran oil. *LWT- Journal of Science and Technology*, 109, 26-32.
- [17] Jung, M.Y., Yoon, S.H., Min, D.B. (1989). Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(1), 118-120.
- [18] Kreps, F., Vrbiková, L., Schmidt, Š. (2014). Influence of industrial physical refining on tocopherol, chlorophyll and beta-carotene content in sunflower and rapeseed oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(11), 1572-1582.
- [19] Tasan, M., Demirci, M. (2005). Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. *European Food Research and Technology*, 220(3-4), 251-254.
- [20] Karaali, A. (1985). The effects of refining on the chemical composition of Turkish sunflower seed oil. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 87(3), 112-117.
- [21] Ogbe, R.J., Ochalefu, D.O., Mafulul, S.G., Olaniru, O.B. (2015). A review on dietary phytosterols: Their

- occurrence, metabolism and health benefits. *Asian Journal of Plant Science Research*, 5(4), 10-21.
- [22] Ortega-García, J., Gámez-Meza, N., Noriega-Rodríguez, J.A., Dennis-Quiñonez, O., García-Galindo, H.S., Angulo-Guerrero, J.O., Medina-Juárez, L.A. (2006). Refining of high oleic safflower oil: effect on the sterols and tocopherols content. *European Food Research and Technology*, 223(6), 775-779.
- [23] Verleyen, T., Sosinska, U., Ioannidou, S., Verhé, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., De Greyt, W. (2002). Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(10), 947-953.
- [24] Ghazani, S.M., Marangoni, A.G. (2013). Minor components in canola oil and effects of refining on these constituents: A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(7), 923-932.
- [25] Pal, U.S., Patra, R.K., Sahoo, N.R., Bakhara, C.K., Panda, M.K. (2015). Effect of refining on quality and composition of sunflower oil. *Journal of Food Science and Technology*, 52(7), 4613-4618.
- [26] Durmaz, G., Gökmen, V. (2019). Effect of refining on bioactive composition and oxidative stability of hazelnut oil. *Food Research International*, 116, 586-591.
- [27] Mirzaee Ghazani, S. (2012). The Influence of Traditional and Minimal Refining on the Minor Constituents of Canola Oil (Doctoral dissertation).
- [28] Essid, K., Trabelsi, M., Frikha, M.H. (2006). Effects of neutralization with lime on the quality of acid olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(10), 879-884.
- [29] Dunford T.N. (2004). Nutritionally Enhanced Edible Oil and Oilseed Processing. Effects of Processing on Nutritional and Bioactive Components of Oil and Oilseeds. Edited by Dunford T. N., Dunford H. B, AOCS Publishing, USA, 303p.
- [30] Smith, D., Espino-Montoro, A., Perez-Jimenez, F., Pedro-Botet, J., Pereperez, J.J., Ordovas, J.M. (2000). Effect of a high saturated fat and cholesterol diet supplemented with squalene or β -sitosterol on lipoprotein profile in fib hamsters. *Nutrition Research*, 20(9), 1309-1318.
- [31] Nergiz, C., Çelikkale, D. (2011). The effect of consecutive steps of refining on squalene content of vegetable oils. *Journal of Food Science and Technology*, 48(3), 382-385.
- [32] Neuman T.D., Dunford T.N. (2004). Nutritionally Enhanced Edible Oil and Oilseed Processing. Edible Oil Bleaching. Edited by Dunford T.N., Dunford H.B, AOCS Publishing, USA, 303p.
- [33] Fine, F., Brochet, C., Gaud, M., Carre, P., Simon, N., Ramli, F., Joffre, F. (2016). Micronutrients in vegetable oils: the impact of crushing and refining processes on vitamins and antioxidants in sunflower, rapeseed, and soybean oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(5), 680-697.
- [34] Alpaslan, M., Tepe, S., Simsek, O. (2001). Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil. *International Journal of Food Science and Technology*, 36, 737-739.
- [35] Ergönül P.G, Köseoğlu O. (2014). Changes in α -, β -, γ - and δ - tocopherol contents of mostly consumed vegetable oils during refining process. *CyTA-Journal of Food*, 12, 199-202.
- [36] Wu, Y., Zhou, R., Wang, Z., Wang, B., Yang, Y., Ju, X., He, R. (2019). The effect of refining process on the physicochemical properties and micronutrients of rapeseed oils. *Plos One*, 14(3), e0212879.
- [37] Abedi, E., Sahari, M.A., Barzegar, M., Azizi, M.H. (2015). Optimisation of soya bean oil bleaching by ultrasonic processing and investigate the physicochemical properties of bleached soya bean oil. *International Journal of Food Science and Technology*, 50, 857-863.
- [38] Verleyen, T., Cortes, E., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., De Greyt, W. (2002). Factors determining the steradiene formation in bleaching and deodorisation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(6), 331-339.
- [39] Szydłowska-Czerniak, A., Trokowski, K., Karlovits, G., Szyk, E. (2011). Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. *Food Chemistry*, 129(3), 1187-1192.
- [40] Rong, N., Ausman, L.M., Nicolosi, R.J. (1997). Oryzanol decreases cholesterol absorption and aortic fatty streaks in hamsters. *Lipids*, 32, 303-309.
- [41] Sugano, M., Tsuji, E. (1997). Rice bran oil and cholesterol metabolism. *Journal of Nutrition*, 127, 521-524.
- [42] Yokoyama, W.H. (2004). Plasma LDL cholesterol lowering by plant phytosterols in a hamster model. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 528-531.
- [43] Seetharamaiah, G.S., Krishnakantha, T.P., Chandrasekhara, N. (1990). Influence of oryzanol on platelet aggregation in rats. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 36, 291-297.
- [44] Juliano C., Cossu M., Alamanni M.C., Piu L. (2005). Antioxidant activity of gamma-oryzanol: Mechanism of action and its effect on oxidative stability of pharmaceutical oils. *International Journal of Pharmaceutics*, 299, 146-154.
- [45] Jha A.B., Panchal S.S. (2017). Neuroprotection and cognitive enhancement by treatment with γ -oryzanol in sporadic Alzheimer's disease. *Journal of Applied Biomedicine*, 15(4), 265-281.
- [46] Strieder, M.M., Engelmann, J.I., Pohndorf, R.S., Rodrigues, P.A., Juliano, R.S., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. (2019). The effect of temperature on rice oil bleaching to reduce oxidation and loss in bioactive compounds. *Grasas y Aceites*, 70(1), e287.
- [47] Naz S., Sherazi S.T.H., Talpur F.N. (2011). Changes of Total Tocopherol and Tocopherol Species During Sunflower Oil Processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(1), 127-132.
- [48] Garcia, J.O., Gamez-Meza, N., Noriega-Rodríguez, J.A., Dennis-Quinonez O., García-Galindo H.S., Angulo-Guerrero J.O., Medina-Juarez L.A. (2006)

- Refining of High Oleic Safflower Oil: Effect on the Sterols and Tocopherols Content. *European Food Research and Technology*, 223(6), 775-779.
- [49] Ferrari, R.A., Schulte, E., Esteves, W., Brühl, L., Mukherjee, K.D. (1996). Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(5), 587-592.
- [50] 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.
- [51] Hrcirik, 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.
- [52] 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.
- [53] Li, C., Zhou, Y., Zhu, J., Wang, S., Nie, S., Xie, M. (2016). Formation of 3-chloropropane-1-2-diol esters in model systems simulating thermal processing of edible oil. *LWT-Food Science and Technology*, 69, 586-592.
- [54] 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 and Food Research*, 55(4), 509-521.
- [55] Collier, P.D., Cromie, D.D.O., Davies, A.P. (1991). Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 68(10), 785-790.
- [56] Hamlet, C.G., Sadd, P.A., Gray, D.A. (2004). Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. 2. Unleavened doughs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(7), 2067-2072.
- [57] 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.
- [58] Hrcirik K., Zelinkova Z., Ermacora A. (2011). Critical factors of indirect determination of 3-chloropropane-1-2-diol esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 361-367.
- [59] Velišek J., Calta P., Crews C., Hasnip, S., Doležal, M. (2003). 3-Chloropropane-1-2-diol in models simulating processed foods: Precursors and agents causing its decomposition. *Czech Journal of Food Sciences*, 21, 153-161.
- [60] Zelinková, Z., Svejková, B., Velišek, J., Doležal, M. (2006). Fatty acid esters of 3-chloropropane-1-2-diol in edible oils. *Food Additives and Contaminants*, 23(12), 1290-1298.
- [61] Seefelder, W., Varga, N., Studer, N.A., Williamson, G. (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.
- [62] Özdikicierler, O., Yemişçioğlu, F., Gümüşkesen, 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] Yemişçioğlu, F., Özdikicierler, O., Gümüşkesen, A.S. (2016). Bitkisel yağ rafinasyonunda yeni bir yaklaşım: minimal rafinasyon. *Akademik Gıda*, 14(2), 172-179.