

## RAFİNE BİTKİSEL YAĞLARDA 3-MCPD VE GE RİSKİ: YAPISI, OLUŞUM MEKANİZMASI, YASAL DÜZENLEMELERİ VE AZALTILMA YÖNTEMLERİ

**Gizem Sevindirici\*, Onur Özdicikierler, Fahri Yemişçioğlu**

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

Geliş / Received: 14.05.2018; Kabul / Accepted: 15.09.2018; Online baskı / Published online: 26.10.2018

Sevindirici, G., Özdicikierler, O., Yemişçioğlu, F. (2018). Rafine bitkisel yağlarda 3-MCPD ve GE riski: yapısı, oluşum mekanizması, yasal düzenlemeleri ve azaltılma yöntemleri. *GIDA* (2018) 43 (5): 886-895 doi: 10.15237/gida.GD18053

*Sevindirici, G., Özdicikierler, O., Yemişçioğlu, F. (2018). 3-MCPD and GE risk in refined vegetable oils: structure, formation mechanism, legal regulations and mitigation techniques. GIDA (2018) 43 (5): 886-895 doi: 10.15237/gida.GD18053*

### ÖZ

3-monokloropropan 1,2-diol (3-MCPD) ve glisidil bileşenleri proses esnasında oluşan gıda kaynaklı kontaminantlardır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından 3-MCPD karsinojen (grup 2B); glisidil ise genotoksik karsinojen (grup 2A) olarak tanımlanmaktadır. 3-MCPD ve glisidil bileşenleri; asitle hidrolize edilmiş sebze proteinleri, soya sosları, bebek mamaları, kızarmış patates ve benzeri atıştırılabilir gıdalar, kahve gibi çeşitli gıda gruplarında bulunmaktadır. Rafine bitkisel yağlar birçok farklı gıda grubunun önemli bir bileşeni olmalarından dolayı 3-MCPD ve GE varlığı açısından en riskli ürün gruplarından biridir. Rafinasyon işlemi sırasında yüksek sıcaklıkta işlem gören yağlarda 3-MCPD ve GE oluşabilmektedir. Sağlık üzerine etkileri düşünüldüğünde, 3-MCPD ve GE'nin azaltılması önemli bir çalışma konusu haline gelmiştir. Bu çalışmada kontaminantların kimyasal yapısı, oluşum mekanizması, sağlık üzerine etkileri, yasal düzenlemeler ve azaltılmasına yönelik yapılan çalışmalar incelenmiştir.

**Anahtar Kelime:** 3-MCPD, glisidil esterleri (GE), monogliserit, digliserit, rafine yağ

### 3-MCPD AND GE RISK IN REFINED VEGETABLE OILS: STRUCTURE, FORMATION MECHANISM, LEGAL REGULATIONS AND MITIGATION TECHNIQUES

#### ABSTRACT

3-monochloropropane 1,2-diol (3-MCPD) and glycidyl are food-based contaminants that occur during process. 3-MCPD was classified as possibly carcinogenic to humans (group 2B) and glycidyl was classified as genotoxically carcinogenic to humans (group 2A) by International Agency for Research on Cancer (IARC). 3-MCPD and glycidyl components were detected in various food groups such as acid-hydrolyzed vegetable proteins, soy sauces, infant formulas, snack foods like chips, coffee. One of the most susceptible food group is refined edible oils for 3-MCPD and GE presence since, oils are widely used for various purposes in many food products. 3-MCPD and GE may be formed in oils that are processed at high temperatures during oil refining. Mitigation of 3-MCPD and GE is a crucial issue in terms of food safety. This study focused on chemical structure, formation mechanism, effects of process contaminants on human health, legal regulations and mitigation strategies.

**Key words:** 3-MCPD, glycidyl esters (GE), monoglyceride, diglyceride, refined oil

\* Corresponding author / Yazışmalardan sorumlu yazar;

✉ gizemsevindirici@gmail.com,

☎(+90) 232 311 3004

☎(+90) 232 311 4831

## GİRİŞ

3-MCPD ve glisidil bileşenleri karsinojenik proses kontaminantlarıdır. İlk olarak hidrolize sebze proteinlerinde ve soya soslarında tespit edilmiştir (Velisek vd., 1980). Yapılan çalışmalar sonucunda; ekmek ve diğer tahıl kökenli ürünler, bebek mamaları, kızarmış patates ve patates cipsleri, tütsülenmiş et ürünleri ve balık, patates ve tahıl kökenli atıştırmalık gıdalar, kahve gibi farklı gıda gruplarında da bu kontaminantlara rastlanmıştır (Zelinkova vd., 2006; Wöhrlin vd., 2015; Li vd., 2016b; Leigh ve MacMahon, 2017). 3-MCPD bileşeni Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından “insan üzerinde olası kanser etkileri olan madde” (grup 2B) olarak, GE ise “insan üzerinde muhtemel kanser etkileri olan madde” (grup 2A) olarak tanımlanmaktadır (IARC, 2000; IARC, 2012). Yapılan toksikolojik araştırmalar sonucu, Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) tarafından 3-MCPD kontaminantı için tolere edilebilir günlük alım miktarının 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmesi tavsiye edilmektedir (EFSA, 2018).

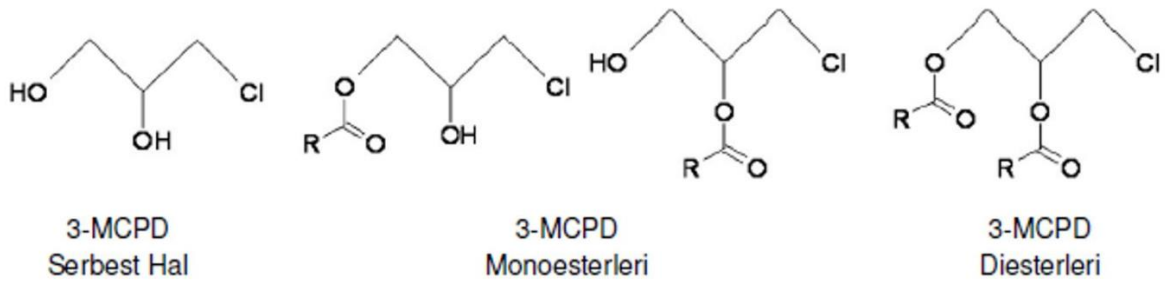
Bitkisel yağlarda, 3-MCPD ve glisidil kontaminantı yağ asitleri ile esterleşmiş halde bulunmaktadır (Özdikicierler, 2016b; Li vd., 2016b). 3-MCPD ve GE'nin oluşum mekanizması incelendiğinde; trigliseritlerin parçalanma ürünü olan mono ve digliseritlerin yüksek sıcaklık koşullarında GE'ye dönüştüğü; ortamda klor iyonu kaynağı bulunması halinde ise 3-MCPD oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca işlem sıcaklığı ve süresi de oluşan kontaminant miktarı üzerinde etkili olmaktadır (Bakhiya vd., 2011; Hamlet vd., 2011; Rahn ve Yaylayan, 2011; Craft vd., 2013).

Ham yağların tüketilebilir hale gelmesi için rafinasyon işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir (Gümüşkesen ve Yemişçioğlu, 2010). Rafinasyon işlemi sırasında yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen deodorizasyon kademesinde 3-MCPD ve GE oluşabilmektedir (Özdikicierler, 2016b). Bitkisel yağların birçok gıda grubunun yapısında bulunması ve kızartma gibi gıda hazırlama tekniklerinde pişirme ortamı olarak kullanılması sonucu yağlarda bulunan kontaminantlar gıdaya geçmektedir (Arisseto vd., 2017b). Kontaminantların azaltılmasına yönelik yapılan çalışmalar; kontaminant oluşumuna neden olan monogliseritler, digliseritler ve klor iyonunun ham yağ üretimi sırasında miktarının azaltılması, proses parametrelerinin kontaminant oluşumunu önleyecek şekilde optimizasyonu ya da oluşan kontaminantın son üründe uygun adsorbant maddelerle miktarının azaltılması gibi yaklaşımları içermektedir (Strijowski vd., 2011; Matthaus ve Pudol, 2013; Li vd., 2016a; Pudol vd., 2016).

Bu çalışmada, 3-MCPD ve GE'nin yapısı, oluşum mekanizması, sağlık üzerine etkileri, bu kontaminantlar ile ilgili yasal düzenlemeler, gıdalarda miktarının belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemleri ve azaltılmasına yönelik yapılan çalışmalar incelenmiştir.

### 3-MCPD Maddesinin Kimyasal Yapısı

3-MCPD gıdalarda serbest halde ve yağ asitleri ile esterleşmiş olarak iki farklı formda bulunabilmektedir (Ergönül ve Gödeli, 2013). Bitkisel yağlarda ise daha çok 3-MCPD'nin yağ asitleri ile esterleşmiş halde bulunduğu belirtilmektedir (Özdikicierler, 2016b; Li vd., 2016b). Şekil 1.'de 3-MCPD bileşeninin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 1. Serbest 3-MCPD ve 3-MCPD esterlerinin kimyasal yapısı (Özdikicierler, 2016b).

### 3-MCPD ve GE'nin Sağlık Üzerine Etkileri

3-MCPD ve GE sindirim sisteminde lipaz enzimi tarafından parçalanarak serbest hale geçmektedir. 3-MCPD'nin serbest veya ester formda olması toksikolojik etkilerinde bir fark yaratmamaktadır (Abraham vd., 2013). Toksikolojik çalışmalar, 3-MCPD ve GE'nin insan vücudunda tamamen emilebildiği varsayılarak yapılmaktadır (EFSA, 2014; Li vd., 2015; Arisseto vd., 2017a).

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC), 3-MCPD bileşenini "insan üzerinde olası kanser etkileri olan madde" (grup 2B) olarak, GE'yi ise "insan üzerinde muhtemel kanser etkileri olan madde" (grup 2A) olarak tanımlamaktadır (IARC, 2000; IARC, 2012).

Ulusal ve uluslararası mevzuatlarda 3-MCPD kontaminantı için günlük alım limiti 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir. Yapılan toksikolojik çalışmalar sonucunda deney farelerinde 3-MCPD içeren gıdalarla uzun süreli beslenme ile renal ve testiküler tümör oluşumu gözlenmiştir (JECFA, 2016).

### 3-MCPD ve GE İle İlgili Yasal Düzenlemeler

Avrupa Birliği komisyonlarının 3-MCPD ile ilgili ilk değerlendirme raporu 1994 yılında yayınlanmıştır. 2001 yılında güncellenen yeni raporda; karsinogen olarak tanımlanan 3-MCPD bileşeninin soya sosları ve asitle hidrolize edilmiş sebze proteinlerinde iz miktarda bulunduğu, ancak bazı gıda gruplarında bu bileşenin konsantrasyonunun artış gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca raporda *in vivo* çalışmaların devam ettiği vurgulanarak, günlük tolere edilebilir alım miktarının 2 µg/kg vücut ağırlığı olması gerektiği beyan edilmiştir (EFSA, 2001).

Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) tarafından 2004 yılında 10 ülkenin katılımıyla gerçekleştirilen ve soya sosları, hidrolize sebze proteinleri, süt ve süt ürünleri, bitkisel yağlar ve emülsiyonları, tahıl ve tahıl ürünleri, pastacılık ve fırıncılık ürünleri, et ve et ürünleri gibi farklı gıda gruplarında 3-MCPD düzeylerinin yer aldığı kapsamlı bir rapor yayınlanmıştır. Rapora göre soya sosları 3-MCPD açısından en çok risk taşıyan grup (yaklaşık 15 mg/kg) olarak belirlenmiştir.

Ham yağlardaki 3-MCPD düzeyinin ise 1.5 mg/kg'ı geçmediği belirtilmiştir (EFSA, 2004).

2009 yılında EFSA tarafından yayınlanan raporda 3-MCPD kontaminantının toksisitesi hakkında bilgi verilerek; riskli ürün grupları için güncellenmiş 3-MCPD düzeylerine yer verilmiştir (EFSA, 2009). 2013 yılında yayınlanan raporda ise 3-MCPD alımının en fazla 1.5 µg/kg vücut ağırlığı olduğu ve tolere edilebilir günlük alım limiti olan 2 µg/kg vücut ağırlığını geçmediği tespit edilmiştir (EFSA, 2013).

EFSA tarafından 2016 yılında, 3-MCPD ve GE'nin kimyasal yapılarının, oluşum mekanizmalarının, farklı gıda gruplarında bulunma düzeylerinin ve toksikolojik çalışmaların yer aldığı kapsamlı bir rapor yayınlanmıştır. Raporda 3-MCPD'nin yağların rafinasyonu sırasında deodorizasyon aşamasında olduğu vurgulanmıştır. Triglisitlerden hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan mono ve diglisitlerin yüksek sıcaklıkta açiloksonyum iyonlarına dönüştüğü, ortamdaki klor iyonu varlığı ile 3-MCPD'nin olduğu belirtilmiştir. GE'nin ise 200°C'nin üzerindeki sıcaklık uygulamalarında açiloksonyum iyonlarından olduğu vurgulanırken; monoglisitlerin dehidrasyonu ile de oluşabileceği belirtilmiştir. Raporda, gıdalarda 3-MCPD düzeylerinin saptanabilmesi için kullanılacak direkt ve indirekt analiz metodlarına yer verilmiş, kararlı bir yapıya sahip olmayan serbest glisidilin miktarının belirlenebilmesi için uygun bir metodun olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca raporda, 13 farklı ülkeden elde edilen verilere göre en riskli grup hidrolize sebze proteinleri (yaklaşık 25 µg/kg 3-MCPD) olurken; bitkisel yağlar arasında 3-MCPD ve GE açısından en riskli ürün grubunun palm yağı (yaklaşık 2912 µg/kg 3-MCPD, 3955 µg/kg GE) olduğu tespit edilmiştir. Toksikolojik çalışmalar sonucu 3-MCPD için belirlenen tolere edilebilir günlük alım miktarının 2 µg/kg vücut ağırlığından 0.8 µg/kg vücut ağırlığına düşürülmesi gerektiği belirtilmiştir (EFSA, 2016). Ancak, 2018 yılında yayınlanan son ve güncel raporda, tolere edilebilir günlük alım miktarı yeniden 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir (EFSA, 2018). Öneriler doğrultusunda Avrupa Birliği mevzuatı

güncellenerek son ürün olarak satışa sunulan bitkisel yağlarda maksimum GE limitinin 1 mg/kg, bebek mamaları ve ilaç yapımında kullanılacak yağlarda ise bu limitin 0.5 mg/kg olmasına karar verilmiştir. Bu limitlerin yürürlüğe girmesi için verilen tarih 19.03.2018 olarak belirlenmiş ve uygulamanın hayata geçirilmesi ve üreticilerin üretim sistemlerini yeni mevzuat limitlerine göre tekrar düzenlemesi için 19.09.2018'e kadar adaptasyon süresi öngörülmüştür (EU, 2018).

### 3-MCPD ve GE Analiz Yöntemleri

Ürünlerdeki 3-MCPD ester seviyelerinin belirlenmesi amacıyla direkt ve indirekt olmak üzere iki analitik yaklaşım bulunmaktadır (Yıldırım ve Yorulmaz, 2017). Direkt analiz yönteminin prensibi; mono ve diglisitlerin yapısını oluşturan her bir yağ asidinin tek tek incelenerek 3-MCPD ve GE'nin sıvı kromatografisi-kütle spektrofotometrisi (LC/MS) aracılığıyla kantitatif olarak miktarının belirlenmesine dayanır. GE, katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve jel geçirim kromatografisi (GPC) yardımıyla saflaştırılarak analiz edilmektedir. Yağlarda GE'nin belirlenmesi amacıyla direkt analitik yöntem Amerikan Yağ Kimyası Topluluğu (AOCS) tarafından standardize edilmiştir (AOCS, 2013). Ancak, 3-MCPD miktarının belirlenmesi için direkt metodun uygulanması oldukça zor olmasının yanı sıra herhangi bir gıda için tam olarak geçerliliği onaylanmamıştır. İndirekt analiz yönteminin prensibi ise yağ asidi ile ester halde bulunan 3-MCPD ve glisidil bileşenlerinin asidik ya da alkali koşullar altında transesterifikasyon işlemine tabi tutularak serbest hale geçmelerini sağlayıp gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC/MS) ile kantitatif analizinin gerçekleştirilmesine dayanmaktadır (Ermacora ve Hrcirik, 2013). İndirekt analiz yöntemi için pek çok metod geliştirilmiş olmasına rağmen tüm metotlarda saflaştırma, türevlendirme ve GC/MS prosedürleri benzerlik göstermektedir (EFSA, 2015; Jedrkiewicz vd., 2016; Garballo-Rubio vd., 2017; Zelinkova vd., 2017).

### 3-MCPD ve GE Oluşum Mekanizması

3-monokloropropan 1,2 diol (3-MCPD) bileşeni proses esnasında oluşan, karsinojenik gıda kaynaklı kontaminantlardandır (Ermacora ve Hrcirik, 2014; Li vd., 2016b). İlk olarak Velisek ve arkadaşları (1980) tarafından asitle hidrolize edilmiş sebze proteinlerinde ve soya soslarında tespit edilen bu kontaminant, daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda ekmek ve diğer tahıl kökenli ürünler, bebek mamaları, kızarmış patates ve patates cipsleri, tütsülenmiş et ürünleri ve balık, patates ve tahıl kökenli atıştırılabilir gıdalar, kahve gibi çeşitli işlenmiş gıdalarda da farklı konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (Zelinkova vd., 2006; Wöhrlin vd., 2015; Li vd., 2016b; Leigh ve MacMahon, 2017).

3-MCPD'nin oluşabilmesi için öncelikle triglisitlerin hidroliz reaksiyonu sonucu mono ve diglisitlere parçalanması gerektiğini belirten araştırmacılar; monoglisit ve diglisitlerden yüksek sıcaklıkta siklik açiloksonyum iyonlarının ve GE'nin oluştuğunu; ortamdaki klor iyonu varlığı ile bu bileşiklerin 3-MCPD'ye dönüştüğünü tespit etmişlerdir (Bakhiya vd., 2011; Hamlet vd., 2011). Monoglisitler, diglisitler ve klor iyonu 3-MCPD oluşumuna sebep oldukları için öncü maddeler olarak adlandırılmaktadır. Öncü maddelerin yanı sıra işlem sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin de 3-MCPD oluşumunda rol oynadıkları belirtilmiştir (Rahn ve Yaylayan, 2011; Craft vd., 2013; Zhang vd., 2013).

3-MCPD ve GE'nin kızartma gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen gıda hazırlama aşamalarında oluştuğunu belirten çalışmalar bulunmaktadır (Hammouda vd., 2017; Wong vd., 2017a; Belkova vd., 2018). Ayrıca ham yağların rafinasyonu sırasında özellikle yüksek sıcaklıkların uygulandığı (230-250°C) deodorizasyon kademesinde 3-MCPD ve GE oluşabilmektedir (Gümüşkesen ve Yemişçiöglü, 2010; Özdikicierler, 2016b).

Franke vd. (2009) tarafından 3-MCPD oluşumunun incelendiği bir çalışmada; rafinasyon aşamasının yüksek sıcaklıkta gerçekleşen deodorizasyon kademesinde 3-MCPD esterlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Ortamda monoglisit, diglisit ve klor iyonu konsantrasyonunun

artması ile kontaminant oluşumunun da hızlandığı belirtilmiştir. Kolza yağı ve palm yağının aynı işlem koşullarına tabi tutularak 3-MCPD ve GE oluşumu bakımından karşılaştırıldığı çalışmada; palm yağında yüksek digliserit içeriği nedeniyle kolza yağına oranla daha fazla kontaminant oluştuğu tespit edilmiştir.

Palm yağı ve zeytinyağı gibi meyve yağlarının tohumlara kıyasla yüksek su içeriği nedeniyle hidrolize daha eğilimli oldukları bilinmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda, hidroliz reaksiyonu ile trigliseritlerin parçalanarak mono ve digliseritleri oluşturması ve meyvelerin yapısında bulunan klor iyonunun yağa geçmesi nedeniyle bu yağların rafinasyonu sırasında 3-MCPD oluşum riskinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (Destailats vd., 2012; Matthaus ve Pudel, 2013; Smidrkal vd., 2016; Zhao vd., 2016).

### **3-MCPD ve GE Oluşumuna Etki Eden Faktörler**

Deodorizasyon koşullarında 3-MCPD ve GE oluşumuna öncü maddelerden digliseritlerin monogliseritlere kıyasla daha güçlü bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Aynı miktardaki mono ve digliseritler kıyaslandığında digliseritlerden yaklaşık iki kat daha fazla 3-MCPD oluştuğu tespit edilmiştir (Freudenstein vd. 2013; Ermacora ve Hrcirik 2014).

Yağ çeşidi, ham yağ elde etme yöntemi ve yağın yapısında bulundurduğu klor miktarı 3-MCPD ve GE oluşumunu etkilemektedir. İşlenecek yağın su içeriği tohumlara kıyasla daha yüksek olan meyvelerden elde edilmesi ve ekstraksiyon işlemi sırasında sıcaklık uygulamaları kontaminant oluşumunu arttırmaktadır (Aniolowska ve Kita 2015; Cheng vd., 2016). Ayrıca önemli bir öncü madde olan klorun kaynağının kontaminant oluşumunda bir fark yaratmadığı ancak miktarındaki artışa paralel olarak 3-MCPD oluşumunu etkilediği tespit edilmiştir (Destailats vd., 2012; Zhao vd., 2016; Tiong vd., 2018).

Bitkisel yağlarda, sıcaklık ve süre parametrelerine bağlı olarak rafinasyon işleminin deodorizasyon kademesinde ya da kızartma gibi yüksek sıcaklıkta gerçekleşen işlemlerde 3-MCPD ve GE

oluşabilmektedir. Yapılan çalışmalarda, 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kontaminant miktarında önce keskin bir artış gözlemlendiği, işlem süresi uzadıkça oluşum ve yıkım arasında bir denge sağlandığı belirtilmiştir. (Aniolowska ve Kita 2015; Cheng vd., 2016; Özdkicierler vd., 2016a; Zhao vd., 2016; Wong vd., 2017b).

Gıdalarda 3-MCPD esterlerinin oluşumu üzerine klor, mono ve digliseritlerin etkilerinin yanı sıra işlem sıcaklığı ve süresi de mekanizmayı etkileyen diğer faktörlerdir (Bakhiya vd., 2011; Hamlet vd., 2011; Craft vd., 2013). Klor iyonu kaynağı, proses esnasında gıdaya eklenen tuz olabileceği gibi, yağ elde edilen bitkinin yapısındaki organik ya da inorganik klor bileşikleri ve ağartma toprağından gelen serbest hidrojen klorür de olabilmektedir (Andres vd., 2013; Ermacora ve Hrcirik, 2014; Vicente vd., 2015; Smidrkal vd., 2016; Merkle vd., 2018; Tiong vd., 2018)

### **3-MCPD ve GE Miktarının Azaltılmasına Yönelik Çözümler**

3-MCPD ve GE'nin yukarıda bahsedilen toksikolojik etkileri, kontaminantların azaltılmasına yönelik çalışmaların gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu konuda yapılan bazı çalışmaların sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde 3-MCPD ve GE miktarının azaltılmasının üç farklı yaklaşımla mümkün olabileceği öngörülmektedir (Matthaus ve Pudel, 2013). İlk yaklaşım, son üründe kontaminantların adsorbantlar ile gıdadan uzaklaştırılarak limit değerlerin altına düşürülmesini ya da tamamen ortadan kaldırılmasını sağlamaktır. İkinci yaklaşım uygulanacak işlemin sıcaklığı ve süresi gibi proses parametrelerinin optimize edilmesini; son yaklaşım ise 3-MCPD ve GE oluşumuna sebep olacak deodorizasyon gibi yüksek sıcaklık uygulamalarının yer aldığı işlemlerden önce ham yağın üretimi sırasında öncü bileşenlerin ortadan kaldırılmasını kapsamaktadır (Strijowski vd., 2011; Li vd., 2016a; Pudel vd., 2016).

3-MCPD ve GE oluşumunun azaltılmasına yönelik stratejilerden biri; rafine edilmiş yağ zeolit, magnezyum silikat gibi adsorbant madde veya kontaminantları parçalayan enzim ilavesi ile son üründe miktarının azaltılması ya da yüksek

sıcaklık uygulamasından önce yağa antioksidan eklenerek 3-MCPD ve GE oluşumunun engellenmesidir (Strijowski vd., 2011; Zhang vd., 2016). Ancak adsorbant, enzim ve antioksidan ilavesinin prosese ek işlemler gerektirmesinin yanı sıra kontaminant miktarındaki azalmanın düşük seviyelerde gerçekleşmesinden dolayı pratik bir yaklaşım olmadığı görülmektedir (Matthaus ve Pudél, 2013; Cheng vd., 2017).

3-MCPD ve GE'nin yağdaki miktarını azaltma tekniklerinden bir diğeri ise uygulanan işlem parametrelerinin kontaminant oluşumunu azaltacak şekilde optimize edilmesi ya da proseste bazı modifikasyonların gerçekleştirilmesidir. Palm, zeytinyağı ve pirina yağı gibi yüksek asitli yağlar, serbest yağ asitlerinin deodorizasyon aşamasında yağdan uzaklaştırıldığı fiziksel rafinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Fiziksel rafinasyon yerine serbest yağ asitlerinin deodorize edilmeden önce yağdan uzaklaştırıldığı kimyasal rafinasyon işleminin uygulanması ile kontaminant oluşumunun azalacağı bilinmektedir. Ancak kimyasal rafinasyon işleminde nötr yağ kaybı fiziksel rafinasyona kıyasla daha fazla olacaktır. Bunun yanı sıra, geleneksel deodorizasyon işlemi yerine daha ılımlı işlem parametrelerine sahip olan kısa yol distilasyonu ya da düşük sıcaklıkta uzun süre ve yüksek sıcaklıkta kısa süre kademelerini içeren ikili deodorizasyon uygulaması ile son ürünlerdeki kontaminant miktarı büyük ölçüde azaltılabilir (Matthaus ve Pudél, 2013; Pudél vd., 2016). Kısa yol distilasyon metodu, ikili deodorizasyon sistemi ve kimyasal rafinasyon uygulamasının amacına ulaşmasına karşın nötr yağ kaybını arttırmamasından ve mevcut proses akışına zorunlu ilaveler getirdiğinden maliyet artışına sebep olmakta bu nedenle endüstri tarafından tercih edilmemektedir.

Kontaminantların azaltılmasına yönelik önerilen son strateji ise monogliseritler, digliseritler, klor iyonu gibi 3-MCPD ve GE oluşumuna neden olan öncü maddelerin miktarının ham yağ elde edilme sürecinde azaltılarak kontaminant oluşumunun engellenmesidir. Asidik ortamda kontaminant oluşumunun arttığı bilinmektedir. Tohum ve meyveler dalından koptukları an yapısında bulunan yağ hidrolize olmaya başlar. Hidroliz

sonucu asitliği, mono ve digliserit miktarı artan yağ kontaminant oluşumu açısından risk altındadır. Bu nedenle, yağa işlenecek meyvelerin dikkatli seçilmesi, lipaz enziminin inaktif hale getirilmesi için meyvelerin hızlıca toplanıp sterilize edilmesi, asidik toprakta yetişen palm ağaçlarının meyveleri toplanırken yere düşen meyvelerin ham yağa işlenmeden önce yıkanması asitliğin artmasına engel olarak kontaminant oluşumunda azalma sağlayacaktır (Ramli vd., 2015). Öncü maddelerden biri olan klorun yağdan uzaklaştırılması için ham palm yağının yüksek sıcaklık uygulaması gerektiren herhangi bir işlem kademesinden önce su/alkol karışımı gibi polar özellikteki maddeler ile yıkanması ya da diyasetin ilavesi gerekmektedir (Matthaus ve Pudél, 2013; Li vd., 2016a).

3-MCPD ve GE kontaminantlarının azaltılma yöntemleri incelendiğinde proses koşullarının modifiye edilmesi ve son üründe uygun adsorbant maddelerle yağdan kontaminantların uzaklaştırılması var olan sisteme ilaveler gerektirmektedir. Ancak kontaminantların oluşumuna neden olan öncü maddelerin azaltılmasını içeren yaklaşımın işletme şartlarına uygulanabilirliği, ekonomik açıdan ek maliyet gerektirmemesinden dolayı endüstriye daha uygun olduğu görülmekte ve endüstri tarafından da desteklenmektedir.

## SONUÇ

3-MCPD ve GE, proses esnasında oluşan gıda kaynaklı kontaminantlardır. Karsinojenik 3-MCPD ve genotoksik karsinojenik GE'ye, yapısında yağ bulunan gıda gruplarında farklı konsantrasyonlarda rastlanmıştır. Trigliseritlerin hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan mono ve digliseritler yüksek sıcaklıkta GE'ye; klor iyonu varlığında ise 3-MCPD'ye dönüşmektedir. 3-MCPD ve GE'nin oluşumu üzerine; mono ve digliseritler ile klor iyonu varlığının yanı sıra işlem sıcaklığı ve süresi de etkili olmaktadır. EFSA tarafından 2018 yılında yayınlanan son ve güncel rapora göre 3-MCPD için günlük tolere edilebilir alım miktarı 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak belirlenmiştir. Bu kontaminantların azaltılmasına yönelik çalışmalarda; proses koşullarının düzenlenmesi ve son üründe kontaminantların

adsorbant maddelerle azaltılması genellikle yer alan yaklaşımlardır. Ancak, bitkisel yağlara uygulanan yüksek sıcaklıktaki işlemler öncesinde monogliseric ve digliseric gibi öncü maddelerin miktarının azaltılarak 3-MCPD ve GE oluşumunun sınırlandırılması ile ilgili çalışmaların, endüstrideki ihtiyacı karşılamak üzere çok daha etkili olacağı düşünülmektedir.

#### KAYNAKLAR

- Abraham, K., Appel, K.E., Berger-Preiss, E., Apel, E., Gerling, S., Mielke, H., Creutzenberg, O., Lampen, A. (2013). Relative oral bioavailability of 3-MCPD from 3-MCPD fatty acid esters in rats. *Arch Toxicol*, 87: 649-659.
- Andres, S., Appel, K.E., Lampen, A. (2013). Toxicology, occurrence and risk characterisation of the chloropropanols in food: 2-monochloro-1,3-propanediol, 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol. *Food Chem Toxicol*, 58: 467-478.
- Aniolowska, M., Kita, A. (2015). The effect of type of oil and degree of degradation on glycidyl esters content during the frying of french fries. *J Am Chem Soc*, 92: 1621-1631.
- AOCS (2013). Official Method Cd 29a-13: 2- and 3-MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils and fats by acid transesterification. 7<sup>th</sup> Edition, Washington DC, USA.
- Arisseto, A.P., Marcolino, P.F.C., Augusti, A.C., Scaranelo, G.R., Berbari, S.A.G., Miguel, A.M.R.O., Morgano, M.A., Vicente, E. (2017b). Contamination of fried foods by 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters during frying. *J Am Chem Soc*, 94: 449-455.
- Arisseto, A.P., Willian, C.S., Scaranelo, G.R., Vicente, E. (2017a). 3-MCPD and glycidyl esters in infant formulas from the Brazilian market: Occurrence and risk assessment. *Food Control*, 77: 76-81.
- 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. *Mol Nutr Food Res*, 55: 509-521.
- Belkova, B., Hradecky, J., Hurkova, Forstova, V., Vaclavik, L., Hajslova, J. (2018). Impact of vacuum frying on quality of potato crisps and frying oil. *Food Chem*, 241: 51-59.
- Cheng, W., Liu, G., Liu, X. (2016). Formation of glycidyl fatty acid esters both in real edible oils during laboratory-scale refining and chemical model during high temperature exposure. *J Agric Food Chem*, 64: 5919-5927.
- Cheng, W., Liu, G., Liu, X. (2017). Effects of Fe<sup>+3</sup> and antioxidants on glycidyl ester formation in plant oil at high temperature and their influencing mechanism, *J Agric Food Chem*, 65: 4167-4176.
- Craft, B.D., Chiodini, A., Garst, J., Granvogl, M. (2013). Fatty acid esters of monochloropropanediol (MCPD) and glycidol in refined edible oils. *Food Addit Contam: Part A*, 30(1): 46-51.
- Destallats, F., Craft, B.D., Sandoz, L., Nagy, K. (2012). Formation mechanism of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. *Food Addit Contam*, 29(1): 29-37.
- EFSA (2001). Opinion of the scientific Committee on food 3-monochloro-propane-1,2-diol (3-MCPD) updating the SCF opinion of 1994. European Food Security Agency, *Directorate-General Health and Consumer Protection*, 1-5.
- EFSA (2004). Collection and collation of data on levels of 3-monochloropropanediol (3-MCPD) and related substances in foodstuffs. European Food Security Agency, *Directorate-General Health and Consumer Protection*, 1-56.
- EFSA (2009). 3-MCPD esters in food products. European Food Security Agency, *Summary Report of a Workshop held in February 2009 in Brussels, Belgium*, 1-36.
- 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): 3381-3426.
- EFSA (2014). Commission recommendation of 10 September 2014 on the monitoring of the presence of 2 and 3-monochloropropane-1,2-diol

- (2 and 3-MCPD), 2- and 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in food. *Off J Eur Union*, L 271/93: 1-3.
- EFSA (2015). Opinion of the scientific committee on food on 3-monochloropropan 1,2-diol (3-MCPD). European Food Security Agency, *Scientific Committee on Food*, 1-5.
- 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 Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), *EFSA Journal*, 14(5): 4426.
- EFSA (2018). Revised safe intake for 3-MCPD in vegetable oils and food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). <https://www.efsa.europa.eu/en/press/news/180110> (Accessed: 03 March 2018).
- Ergönül, P. G., Göldeli, T. (2013). Gıdalarda 3-monokloropropan-1, 2-diol (3-MCPD) ve esterlerinin varlığı, oluşum mekanizmaları ve tespit yöntemleri. *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 11(2): 102-109.
- Ermacora, A., Hrcirik, K. (2013). A novel method for simultaneous monitoring of 2-MCPD, 3-MCPD and glycidyl esters in oils and fats. *J Am Chem Soc*, 90: 1-8.
- Ermacora, A., Hrcirik, K. (2014). Influence of oil composition on the formation of fatty acid esters of 2-chloropropane-1,3-diol (2-MCPD) and 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) under conditions simulating oil refining. *Food Chem*, 161: 383-389.
- EU. (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. *Off J Eur Union*, L 55: 27-29
- Franke, K., Strijowski, U., Fleck, G., Pudel, 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 Sci Technol*, 42: 1751-1754.
- Freudenstein, A., Weking, J., Matthaus, B. (2013). Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *Eur J Lipid Sci Technol*, 115: 286-294.
- Garbalo-Rubia, A., Soto-Chinchilla, J., Moreno, A., Zafra-Gomez, A. (2017). A novel method for the determination of glycidyl and 3-monochloropropanediol esters in fish oil by gas chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta*, 165: 267-273.
- Gümüşkesen A.S., Yemişçioğlu F. (2010). *Bitkisel Sıvı ve Yağ Üretim Teknolojisi*. Meta Basım, İzmir, Türkiye, s. 215.
- Hamlet, C.G., Asuncion, L., Velisek, J., Dolezal, M., Zelinkova, Z., Crews, C. (2011). Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1,2-diol (3-CPD) in foods: What we know and what we assume. *Eur J Lipid Sci Technol*, 113: 279-303.
- Hammouda, I.B., Zribi, A., Mansour, A.B., Matthaus, B., Bouaziz, M. (2017). Effect of deep-frying on 3-MCPD esters and glycidyl esters contents and quality control of refined olive pomace oil blended with refined palm oil. *Eur Food Res Technol*, 243: 1219-1227.
- IARC (2000). Glycidol. [www.monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/mono77-19.pdf](http://www.monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/mono77-19.pdf) (Accessed: 03 March 2018).
- IARC (2012). 1,3-Monochloro-1,2-propanediol. [www.monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol101/mono101-010.pdf](http://www.monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol101/mono101-010.pdf) (Accessed: 03 March 2018).
- JECFA (2016). Evaluations of contaminants. *Summary report of the eighty-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)*, 83: 5-7.
- Jedrkiewicz, R., Glowacz, A., Gromadzka, J., Namiesnik, J. (2016). Determination of 3-MCPD and 2-MCPD esters in edible oils, fish oils and lipid fractions of margarines available on Polish market. *Food Control*, 59: 487-492.
- Leigh, J., MacMahon, S. (2017). Occurrence of 3-monochloropropanediol esters and glycidyl esters in commercial infant formulas in the United States. *Food Addit Contam: Part A*, 34(3): 356-370.



- Li, C., Li, L., Jia, H., Wang, Y., Shen, M., Nie, S., Xie, M. (2016a). Formation and reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in peanut oil during physical refining. *Food Chem*, 199: 605–611.
- Li, C., Nie, S., Zhou, Y., Xie, M. (2015). Exposure assessment of 3-monochloropropane-1,2-diol esters from edible oils and fats in China. *Food Chem Toxicol*, 75: 8-13.
- Li, C., Zhou, Y., Zhu, J., Wang, S., Nie, S., Xie, M. (2016b). Formation of 3-chloropropane-1,2-diol esters in model systems simulating thermal processing of edible oil. *LWT-Food Sci Technol*, 69: 586-592.
- Matthaus, B., Pudel, F. (2013). Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially palm oil. *Lipid Technol*, 25(7): 151-155.
- Merkle, S., Ostermeyer, U., Rohn, S., Karl, H., Fritsche, J. (2018). Mitigation strategies for ester bound 2-/3-MCPD and esterified glycidol in pre-fried breaded and frozen fish products. *Food Chem*, 245: 196-204.
- Özdikicierler, O. (2016b). Zeytinyağı ve pirina yağında 3-MCPD oluşumu üzerine su buharı distilasyon koşullarının etkisi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, İzmir, Türkiye, 110 s.
- Özdikicierler, O., Yemişçiöglü, F., Saygın Gümüşkesen, A. (2016a). Effects of process parameters on 3-MCPD and glycidyl ester formation during steam distillation of olive oil and olive pomace oil. *Eur Food Res Technol*, 242: 805-813.
- Pudel, F., Benecke, P., Vosmann, K., Matthaus, B. (2016). 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. *Eur J Lipid Sci Technol*, 118: 396-405.
- Rahn, A.K.K., Yaylayan, V.A. (2011). What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? *Eur J Sci Technol*, 113: 323-329.
- Ramli, M.R., Siew, W.L., Ibrahim, N.A., Kuntom, A., Razak, R.A.A. (2015). Other factors to consider in the formation of chloropropanediol fatty esters in oil processes. *Food Addit Contam: Part A*, 32(6): 817-824.
- Smidrkal, J., Tesarova, M., Hradkova, I., Bercikova, M., Adamcikova, A., Filip, V. (2016). Mechanism of formation of 3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining. *Food Chem*, 211: 124–129.
- Strijowski, U., Heinz, V., Franke, K. (2011). Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. *Eur J Lipid Sci Technol*, 113: 387-392.
- Tiong, S.H., Saparin, N., Teh, H.F., Ng, T.L.M., Zain, M.Z.M., Neoh, B.K., Noor, A.M., Tan, C.P., Lai, O.M., Appleton, D.R. (2018). Natural organochlorines as precursors of 3-monochloropropanediol esters in vegetable oil. *J Agric Food Chem*, 66: 999-1007.
- Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V., Janicek, G., Svobodova, Z., Simicova, Z. (1980). New chlorine-containing organic compounds in protein hydrolysates. *J Agric Food Chem*, 28: 1142-1144.
- Vicente, E., Ariseto, A.P., Furlani, R.P.Z., Monteiro, V., Gonçalves, L.M., Pereira, A.L.D., Toledo, M.C.F. (2015). Levels of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in selected processed foods from the Brazilian market. *Food Res Int*, 77: 310–314.
- Wong, Y.H., Lai, O.M., Abas, F., Nyam, K.L., Nehdi, I.A., Muhamad, H., Tan, C.P. (2017a). Factors impacting the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters during deep fat frying of chicken breast meat. *J Am Oil Chem Soc*, 94: 759-765
- Wong, Y.H., Muhamad, H., Abas, F., Lai, O.M., Nyam, K.L., Tan, C.P. (2017b). Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. *Food Chem*, 219: 126–130.
- Wöhrlin, F., Fry, H., Lahrssen-Wiederholt, M., Preiß-Weigert, A. (2015). Occurrence of fatty acid esters of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidol in

infant formula. *Food Addit Contam: Part A*, 32(11): 1810-1822.

Yıldırım, A., Yorulmaz, A. (2017). Gıdalarda bulunan 3-monokloropropan-1,2-diol ve glisidil esterlerinin analiz yöntemleri, azaltılmasına yönelik çalışmalar ve sağlık üzerine etkilerine ilişkin güncel gelişmeler. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(12): 1497-1507.

Zelinkova, Z., Giri, A., Wenzl, T. (2017). Assessment of critical steps of a GC/MS based indirect analytical method for the determination of fatty acid esters of monochloropropanediols (MCPDEs) and of glycidol (GEs). *Food Control*, 77: 65-75.

Zelinkova, Z., Svejkovska, B., Velisek, J., Dolezal, M. (2006). Fatty acid esters of 3-chloropropane

1,2-diol in edible oils. *Food Addit Contam*, 23(12): 1290-1298.

Zhang, X., Gao, B., Qin, F., Shi, H., Jiang, Y., Xu, X., (Lucy) Yu, L. (2013). Free radical mediated formation of 3-monochloropropanediol (3-MCPD) fatty acid diesters. *J Agric Food Chem*, 61: 2548-2555.

Zhao, Y., Zhang, Y., Zhang, Z., Liu, J., Wang, Y., Gao, B., Niu, Y., Sun, X., Yu, L. (2016). Formation of 3-MCPD fatty acid esters from monostearoyl glycerol and the thermal stability of 3-MCPD monoesters. *J Agric Food Chem*, 64: 8918-8926