

**GIDALARDA 3- VE 2- MONOKLOROPROPANDİOL (MCPD) VE ESTERLERİ İLE
GLİSİDİL YAĞ ASİDİ ESTERLERİNİN (GE) OLUŞUM MEKANİZMASI, ANALİZ
VE ELİMİNASYON METODLARI**

ÖZKAN ASLAN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Murat TAŞAN

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Halime

PEHLİVANOĞLU

2022

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GIDALARDA 3- VE 2- MONOKLOROPROPANDİOL (MCPD) VE ESTERLERİ İLE
GLİSİDİL YAĞ ASİDİ ESTERLERİNİN (GE) OLUŞUM MEKANİZMASI, ANALİZ
VE ELİMİNASYON METODLARI

ÖZKAN ASLAN

ORCID: 0000-0002-2589-6099

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman: Prof. Dr. Murat TAŞAN

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Halime PEHLİVANOĞLU

HAZİRAN-2022

Her hakkı saklıdır.

BİLİMSEL ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ KURALLARINA UYUM BEYANI

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak sunulan ve Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan “Gıdalarda 3- ve 2- monokloropropandiol (MCPD) ve Esterleri ile Glisidil Yağ Asidi Esterlerinin (GE) Oluşum Mekanizması, Analiz ve Eliminasyon Metodları” isimli bu tez çalışmasıyla ilgili olarak;

- Bu tez çalışmasının tarafımda hazırlanan özgün bir çalışma olduğunu,
- Hazırlık, veri toplama, analiz ve bulguların sunumu olmak üzere tüm aşamalarında “bilimsel araştırma ve yayın etiği kurallarına” uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilmemiş olan tüm veri ve bilgiler için bilimsel normlara uygun kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara tezin “Kaynaklar” bölümünde yer verdiğimi,
- Tez çalışmamın Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesinde kullanılan “bilimsel intihal programı” ile tarandığını ve öngörülen standartları karşıladığımı,
- Çizelgede verilen bilgilerin doğruluğunu,

Şekil Sayısı	11	Çizelge Sayısı	17	Kaynak Sayısı	151
Ek Sayısı	0	Sayfa Sayısı	107	Tez Savunma Tarihi	05/07/2022

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Özkan ASLAN

19/07/2022

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

ÖZKAN ASLAN tarafından hazırlanan “GIDALARDA 3- VE 2-MONOKLOROPROPANDİOL (MCPD) VE ESTERLERİ İLE GLİSİDİL YAĞ ASİDİ ESTERLERİNİN (GE) OLUŞUM MEKANİZMASI, ANALİZ VE ELİMİNASYON METODLARI” isimli bu çalışma, 05/07/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi GIDA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Murat TAŞAN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları sağladığımı onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Ümit GEÇGEL

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Gizem Çağla DÜLGER

Gıda İşleme Bölümü, Trakya Üniversitesi Arda Meslek Yüksek Okulu

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini Enstitü Yönetim Kurulu adına onaylıyorum.

.....
Doç. Dr. Bahar UYMAZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

GIDALARDA 3- VE 2- MONOKLOROPROPANDİOL (MCPD) VE ESTERLERİ İLE GLİSİDİL YAĞ ASİDİ ESTERLERİNİN (GE) OLUŞUM MEKANİZMASI, ANALİZ VE ELİMİNASYON METODLARI

Özkan ASLAN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Murat TAŞAN

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Halime PEHLİVANOĞLU

Son zamanlarda gıdalarda keşfedilen işlem kirleticilerinin çoğu, geleneksel yiyecek ve bileşenlerin hazırlanması sırasındaki ısıtma aşamasında oluşmaktadır. Gıdanın ısıya maruz kalması, mikrobiyal tehlikeleri azaltmak veya ortadan kaldırmak aynı zamanda yiyecekleri lezzetli hale getirmek gibi sayısız yararlarının yanı sıra, işlem uygun şekilde kontrol edilmezse (örneğin aşırı pişirme) bazı riskler de taşır. Geçtiğimiz yirmi yılda, gıdalarda akrilamid ve furan gibi bir dizi kimyasal kirletici keşfedildi. Bu kimyasallardan biri de 3-Monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) ve glisidil esterdir (GE). 3-MCPD ve GE serbest veya esterleşmiş formlarda bulunabilen ısıtma işlem kaynaklı gıda bulaşanlarıdır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) GE'lerin insanlarda muhtemel genotoksik ve kanserojen (2A Grubu) etkisine sahip olduğunu belirtirken, 3-MCPD'nin genotoksik olmayan olası kanserojen (2B Grup) etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. 3-MCPD rafine bitkisel yağlar, patates ürünleri, kızarmış yiyecekler, bebek mamaları, kahvaltılık gevrekler, et ürünleri, süt ürünleri, tahıl ve unlu mamuller, bisküviler, çorbalar, soslar ve kavrulmuş kahvede gıda gıdalarda tespit edilmiştir. Bu çalışmalar içerisinde en dikkat çekici olanı yenilebilir rafine bitkisel sıvı ve katı yağlardaki yüksek seviyelerde bulunan 3-MCPD esterleridir. EFSA, 3-MCPD ve esterleri için günlük tolere edilebilir alımı 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak bildirmiştir. Günümüzde gıdalarda bulunan MCPD ve GE'nin tespiti için ağırlıklı olarak kullanılan 3 dolaylı yöntem bulunmaktadır ve 2014 yılında Avrupa Komisyonu tarafından bu yöntemlerin kullanılması tavsiye edilmiştir. Bu yöntemler; AOCS Resmi Yöntemi Cd 29a-13 (Unilever yöntemi), AOCS Resmi Yöntemi Cd 29b-13 (3-in-1), AOCS Resmi Yöntemi Cd 29c-13 (DGF C-VI 18 (10)).

Anahtar Kelimeler: Anahtar kelimeler: 3-MCPD, 2-MCPD, Glisidil esterleri, palm yağı, zeytinyağı

ABSTRACT

MECHANISM, ANALYSIS AND METHODS OF ELIMINATION OF 3- AND 2-MONOCHLOROPROPANDIOL (MCPD) AND ITS ESTERS AND GLYCIDYL FATTY ACID ESTERS (GE) IN FOODS

Ozkan Aslan

Department of Food Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Murat TAŞAN

Co-Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Halime PEHLİVANOĞLU

Many of the more recently discovered process contaminants in foods are formed during traditional food and ingredient preparation, more specifically during a heating step. The exposure of food to heat besides the numerous beneficial aspects of heating foods, such as lowering or eliminating the more microbial hazards and making food tasty and palatable, it also bears certain iiyçiçekii the process is not appropriately controlled (e.g., overbaking). Over the past two decades, a number of “undesired” chemicals have been discovered in foods, such as acrylamide and furan. One of these chemicals is 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and glycidol (GE). The International Agency for Research on Cancer (IARC) classifies glycidol as a probable human carcinogen (group 2A) and 3-MCPD as a possible human carcinogen (group 2B). The list of food and ingredients in which 3-MCPDE have been detected includes refined vegetable oils, fried foods, infant formula, meat products, dairy products, cereal and bakery products, soups, sauces, and roasted coffee. The most notable among these studies are the high levels of 3-MCPD esters in edible refined vegetable oils and fats. European Food Safety Authority (EFSA) released an updated opinion deriving a tolerable iiyçiç intake (TDI) of 2.0 µg/kg of body weight iiyçiç for 3-MCPD. Currently, three indirect methods are largely accepted and used iiyçiçek routine analysis of MCPD esters and glycidyl esters. They are AOCS Cd 29a-13 (Unilever combined method), AOCS Cd 29b-13 (SGS 3-in-1 method), AOCS Cd 29c-13 (DGF C-VI 18 (10)).

Keywords: 3-MCPD, 2-MCPD, Glycidol esters, palm oil, olive oil

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
TEŞEKKÜR.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	3
1.1.1 Bilinen Termal Proses Kirleticiler	3
1.1.1.1 Heterosiklik Aromatik Aminler	3
1.1.1.2 Akrilamid	6
1.1.1.3 α , β -doymamış Aldehit	10
1.1.1.4 Furan	11
1.1.1.5 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	13
1.1.1.6 İleri Glikasyon Son Ürünleri (AGE).....	15
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	17
2.3-KLOROPROPAN 1,2-DİOL (3-MCPD) VE GLİSİDİL ESTERLER.....	18
2.1 3-MCPD ve Glisidil Esterlerin Fiziksel Özellikleri.....	18
2.2 3-MCPD ve Glisidil Esterlerin Kimyasal Yapısı.....	18
2.3 3-MCPD ve Glisidil Esterlerin Oluşum Mekanizması	20
2.4 Gıdalarda 3-MCPD ve Glisidil Esterler	22
2.4.1 Katı ve Sıvı Yağlarda 3-MCPD ve Glisidil Esterler.....	23
2.4.1.1 Palm Yağında 3-MCPD ve Glisidil Esterler.....	27
2.4.1.2 Zeytinyağında 3-MCPD ve Glisidil Esterler	29
2.4.2 Fırıncılık Ürünlerinde 3-MCPD ve Glisidil Esterler	31
2.4.3 Bebek Mamalarında 3-MCPD ve Glisidil Esterler	36
2.4.4 Diğer Gıda Ürünlerindeki 3-MCPD ve Glisidil Esterler	41
2.5 Türkiye Pazarında 3-MCPD İçeren Gıda Ürünleri	46
2.6 3-MCPD ve Glisidil Esterleriyle İlgili Yasal Düzenlemeler	50
2.7 3-MCPD ve Glisidil Esterlerin Toksikolojik Etkileri	53
2.8 3-MCPD ve Glisidil Esterleri Azaltmaya Yönelik Çalışmalar	57

2.9 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Düzeylerinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Tespit Yöntemleri.....	66
2.9.1 3-MCPD ve Glisidil Ester Düzeylerinin Doğrudan Analiz Yöntemleri ile Belirlenmesi	68
2.9.2 3-MCPD ve Glisidil Ester Düzeylerinin Dolaylı Analiz Yöntemleri ile Belirlenmesi	69
2.9.2.1 Esterlerin Ayrılması.....	71
2.9.2.2 Nötralizasyon ve Tuzlama.....	72
2.9.2.3 Türevlendirme ve GC Analizi	74
2.9.2.4 DGF C-VI 18 (10) Yöntemi.....	77
2.9.2.5 SGS 3-in-1 Yöntemi.....	78
2.9.2.6 Unilever Kombine Yöntem	79
3. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı gıda maddelerindeki ortalama akrilamid seviyeleri.....	7
Çizelge 2.2. Öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiğinin kanserojen ve mutajenik özellikleri.....	14
Çizelge 2.3. AGE'lerin farklı gıda maddelerindeki içerikleri.....	16
Çizelge 3.1. Farklı yenilebilir yağlarda MCPDE ve GE tespit miktarları	23
Çizelge 3.2. Vidalı pres ve hidrolik pres yöntemleriyle hazırlanan çeşitli preslenmiş yağlarda glisidil esterlerin ve 3-MCPD esterlerin ortalama konsantrasyonların ve GE'lerin Oluşumu...	26
Çizelge 3.3. Palm yağı ürünlerinde kloropropanoller ve glisidil yağ asidi esterleri.....	28
Çizelge 3.4. 160,180 ve 200 °C pişirme işleminden önce ve sonra farklı katı ve sıvı yağlarla pişirilen ürünlerden elde edilen yağların ekstrakte edilen kısmının 3-, 2-MCPD ve glisidil ester içeriği.....	31
Çizelge 3.5. Bebek formülündeki 3-MCPD, 2-MCPD ve glisidil esterlerin (µg/kg) konsantrasyonları.....	37
Çizelge 3.6. 2012'den 2013'e kadar toplanan Kanada bebek maması örnekleri için anket sonuçları.....	38
Çizelge 3.7. Bebek mamalarında MCPDE'lerin ve GE'lerin günlük tahmini alımı.....	39
Çizelge 3.8. Gıdalarda ve gıda bileşenlerinde 3-MCPD, 2-MCPD ve GE'nin görülme seviyeleri	42
Çizelge 3.9. Almanya yerel pazarlarında satılan tütsülenmiş ve ısıtılmış işlem görmüş balık ürünlerindeki MCPD ve glisidil esterler	44
Çizelge 3.10. Türkiye yerel pazarlarında satılan bitkisel yağlarda ve margarinde bulunan 3-MCPD ester miktarı (mg/kg)	46
Çizelge 3.11. Örnek gruplarında belirlenen 3-MCPD ve glisidil ester miktarları.....	47
Çizelge 3.12. Unlu mamullerden elde edilen 3-MCPD esterleri ve glisidil esterlerinin düzeyleri	48
Çizelge 3.13. Farklı firmalara ait farklı markalar altında satışa sunulan patates cipslerindeki toplam 3-MCPD ve Glisidil esterleri miktarları (mg/kg).....	49
Çizelge 3.14. Avrupa Birliği Düzenleyici kurumu 2020 yılında bazı gıdalar için üst limit sınırını değiştirmiştir. Bu çizelge bu gıdaları ve üst limitini göstermektedir.....	52
Çizelge 3.15. Türk Gıda Kodeksi 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) için belirlenen maksimum değerler.....	53

Çizelge 3.16. Risk ve belirsizliğe dayalı puanlama kategorileri (tam yöntem) ve yalnızca risk tabanlı puanlama kategorileri (kısaltılmış yöntem) dikkate alınarak yapılan proses kaynaklı kirlenmeler sıralamasının karşılaştırılması.....54

Çizelge 3.17. 2008'den beri yayınlanan en yaygın dolaylı yöntemler.....76



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Proses kirleticilerinin kimyasal yapıları.....	4
Şekil 2.2. Kanserojen heterosiklik aminlerin yapıları ve yaygın olarak kullanılan kısaltmaları.	5
Şekil 3.1. 3-MCPD'nin yapıları ve 3-MCPD'nin yağ asidi esterleri.....	19
Şekil 3.2. 3-MCPD esterleri ve GE oluşum ve dönüşüm yollarının özeti.....	20
Şekil 3.3. 3-MCPDE ve GE için metabolik yollar.....	22
Şekil 3.4. Yağ türlerinin (a) kızartılmış hamur çubuklarının, (b) 180 °C'de 4 dakika kızartma sırasında ısıtılmış bitkisel yağın MCPD ester içeriği üzerindeki etkileri.....	34
Şekil 3.5. Derin yağda kızartılmış hamur çubuklarındaki (a) 3-MCPD esterlerinin, (b) 2-MCPD esterlerinin içeriğine sıcaklıkların etkisi.....	35
Şekil 3.6. Ham palm yağında 3-monokloropropan-1-diol esterlerin ve glisidil esterlerin indirgenmesi için değer zinciri boyunca etki azaltma noktaları.....	63
Şekil 3.7. 3-MCPD, 2-MCPD ve glisidil esterler için dolaylı ve doğrudan saptama yöntemlerinin ilkeleri.....	68
Şekil 3.8. MCPD esterlerinin dolaylı tespitine uygulanan adım dizisi.....	70
Şekil 3.9. Transesterifikasyon aşamasında meydana gelen ana kimyasal reaksiyonlar.....	71
Şekil 3.10. Tuzlama aşaması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar.....	73
Şekil 3.11. 2-MCPD ve 3-MCPD türevlerinin yapısı.....	75

SİMGELER DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
µg	: Mikrogram
kg	: Kilogram
mg	: Miligram



KISALTMALAR DİZİNİ

HVP	: Hidrolize Edilmiş Bitkisel Protein
3-MCPD	: 3-monokloropropan- 1,2 diol
3-MCPD-d5	: 3-Kloro-1,2-diol-propan-1,1,2,3,3-d5-diol
2-MCPD	: 2- monokloropropan- 1,3 diol
3-MBPD	: 3-bromo-1,2-propandiol
1,3-DCP	: 1,3-dikloropropan-2-ol
2,3-DCP	: 2,3- dikloropropan-1-ol
GE	: Glisidil ester
GC	: Gaz kromatografisi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
LC-MS/MS	: Sıvı kromatografisi-kütle/kütle spektrometresi
DGF	: Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları
AOCS	: Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
BfR	: Federal Risk Değerlendirme Enstitüsü
PBA	: Fenil boronik asit
NaCl	: Sodyum klorür
TBHQ	: Tersiyer bütül hidrokinon
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
MOE	: Maruz Kalma Marjı
TDI	: Tolere edilebilir günlük alım

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimime başladığım ilk günden itibaren yakın ilgisi, sabrı, tecrübesi ve desteğiyle her zaman yanımda olan çok değerli hocam Prof. Dr. Murat TAŞAN'a, çok değerli önerileri ile çalışmalarıma katkı sağlayan çok saygıdeğer hocam Dr. Öğr. Üyesi Halime PEHLİVANOĞLU'a, teőekkürü bir borç bilirim.

Özkan ASLAN

UX/UI Designer



1. GİRİŞ

Gıda güvenliği, literatürde birçok tanımı bulunan “esnek bir kavramdır”. Birleşmiş Milletler Dünya Gıda Güvenliği Komitesi (UNCFS) gıda güvenliğini, tüm insanların hayatları boyunca aktif ve sağlıklı bir beslenme için beslenme ihtiyaçlarını ve gıda tercihlerini karşılayan güvenli ve besleyici gıdaya fiziksel, sosyal ve ekonomik erişime sahip olma koşulu olarak tanımlamaktadır (IFRPI, 2021). Gelecek yıllarda değişen iklim, artan küresel nüfus ve artan gıda fiyatları gıda güvenliğinin, insanlar üzerinde oldukça belirsiz etkilere sahip olacağını vurgulamaktadır. Ülkelerin ekonomik büyümesi, bu ülkelerin gıda güvenliğine sahip olması ile sürdürülebilir. Ülkelerin gıda güvenliği stratejileri olmadan, ekonomik büyümenin önündeki engeller ve ek maliyetler artacaktır. Gıda kaynaklı hastalıklar, önlenemez bir halk sağlığı sorunudur. Bu hastalıklar halk sağlığı üzerinde bir yük oluşturur ve sağlık hizmetlerinin maliyetini negatif olarak etkiler. Günümüzde herkesin gıda kaynaklı bir hastalığa yakalanma ihtimali yüksek olsa da bebekler, çocuklar ve yaşlılar gibi bazı gruplar daha büyük risk altındadır. Bu bağlamda, gıdanın işlenmesi sırasında oluşan kusurları veya kontaminantları belirleyecek yöntemleri bulmak, bu kontaminantların toksikolojik etkilerini belirlemek ve bunları azaltmak önemlidir (Garballo-Rubio, Soto, Moreno ve Zafra, 2017).

Bitkisel yağlar ve hayvansal yağların da içinde bulunduğu yemeklik yağlar, gıdanın işlenmesindeki özel avantajları nedeniyle evlerde, restoranlarda ve gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Cao, Ruan, Chen, Hong ve Cai, 2017). Yenilebilir yağların; uçucu kirleticileri, kokuları ve renklerinin tüketici kabulüne uygun hale getirmek ve raf stabilitesini sağlamak amacıyla endüstriyel olarak işlenmektedir. Bununla birlikte endüstriyel süreç istenmeyen kirletici maddelerin üretimine de yol açabilir (MacMahon, 2016). Katı ve sıvı yağlar, uzun süreli depolama veya derin yağda kızartma işlemi sırasında yağ ürünlerinin lezzetini, dokusunu, işlevsel ve besleyici kalitesini önemli ölçüde etkileyen yüksek sıcaklık, nem ve metal iyonları ile bozulma gösterirler. Bu proseslerde termo-oksidasyon, hidroliz, siklizasyon, polimerizasyon ve izomerizasyon reaksiyonları gibi birçok kimyasal reaksiyonlar yer alır ve bu da çok sayıda zararlı ürünün ortaya çıkmasına neden olur. Hidroperoksitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH’lar), aldehytler, 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esterler ve glisidil esterler de dahil olmak üzere bu bozulma kimyasalları insanlar üzerinde olumsuz sağlık etkileri oluşturur (Cao vd., 2017).

Yenilebilir yağlar, yüksek sıcaklık ve/veya oksijen gerektiren işlemlere tabi tutulduklarında, toksisiteye sahip bileşiklerin üretilmesiyle kolaylıkla yapısal bozunma veya

dönüşüme uğrarlar. Ana bileşenlerin, yani triaçilgliserollerin yapısal değişikliklerinin yanı sıra, yağdaki fitosteroller, tokoferoller, karotenoidler ve fenolik asitler gibi endojen küçük bileşenler de işleme sırasında toksik ürünlerle sonuçlanarak değişime uğrar. Örneğin, fitosterollerin termo-oksidatif bozunması, sitotoksositeye sahip bazı fitosterol oksidasyon ürünleri üretir. Bununla birlikte gıda maddeleri, kızartma sırasında olduğu gibi kontrolsüz oksijen ortamları altında ve yüksek sıcaklıkta yenilebilir sıvı ve katı yağlarla işlendiğinde, gıdanın makro ve mikro besinleri (karbonhidratlar, proteinler, amino asitler, tuzlar, metaller vb.) ve doğal bileşenler ile bozunma ürünleri (yağ asitleri, oksitlenmiş yağ asitleri, fenolik bileşikler, karbonil bileşikler vb.) oluşabilmektedir. Bu da bir dizi doğal olmayan toksik bileşiklerin oluşmasına neden olur. Yemeklik yağlar ve gıda ürünlerinden kaynaklanan toksik kirleticiler, kaynaklarına göre genel olarak iki gruba ayrılır; (a) termooksidatif strese tepki olarak yalnızca yağın ana veya küçük bileşenlerinin yapısal ayrışmasından veya dönüşümünden kaynaklanan; (b) yağdan ve yemeklik yağlarda işlenen gıdalardan kaynaklanan bileşenleri içeren, ağırlıklı şekilde termooksidatif olarak indüklenen reaksiyonlar/etkileşimler tarafından oluşanlar (Aladedunye, 2016).

Isıl işlem, işleme veya koruma amacıyla gıdalara uygulanır. Maillard reaksiyonu da dahil olmak üzere birçok kimyasal reaksiyon, termal proses sırasında ilerler ve birkaç bileşiğin oluşumu ile sonuçlanır. Bu bileşikler gıdalara istenilen birçok özelliği kazandırmakla birlikte insan sağlığı üzerinde kanserojen ve mutajenik etkiler de gösterebilirler. Bu nedenle bu bileşiklere “termal proses kirleticileri” adı verilir (Lineback ve Stadler, 2009). Bununla beraber yağlı tohumların veya hazırlanmış yağ ürününün uygunsuz depolanması da toksik yan ürünlerin oluşumuna neden olabilir (MacMahon, 2016).

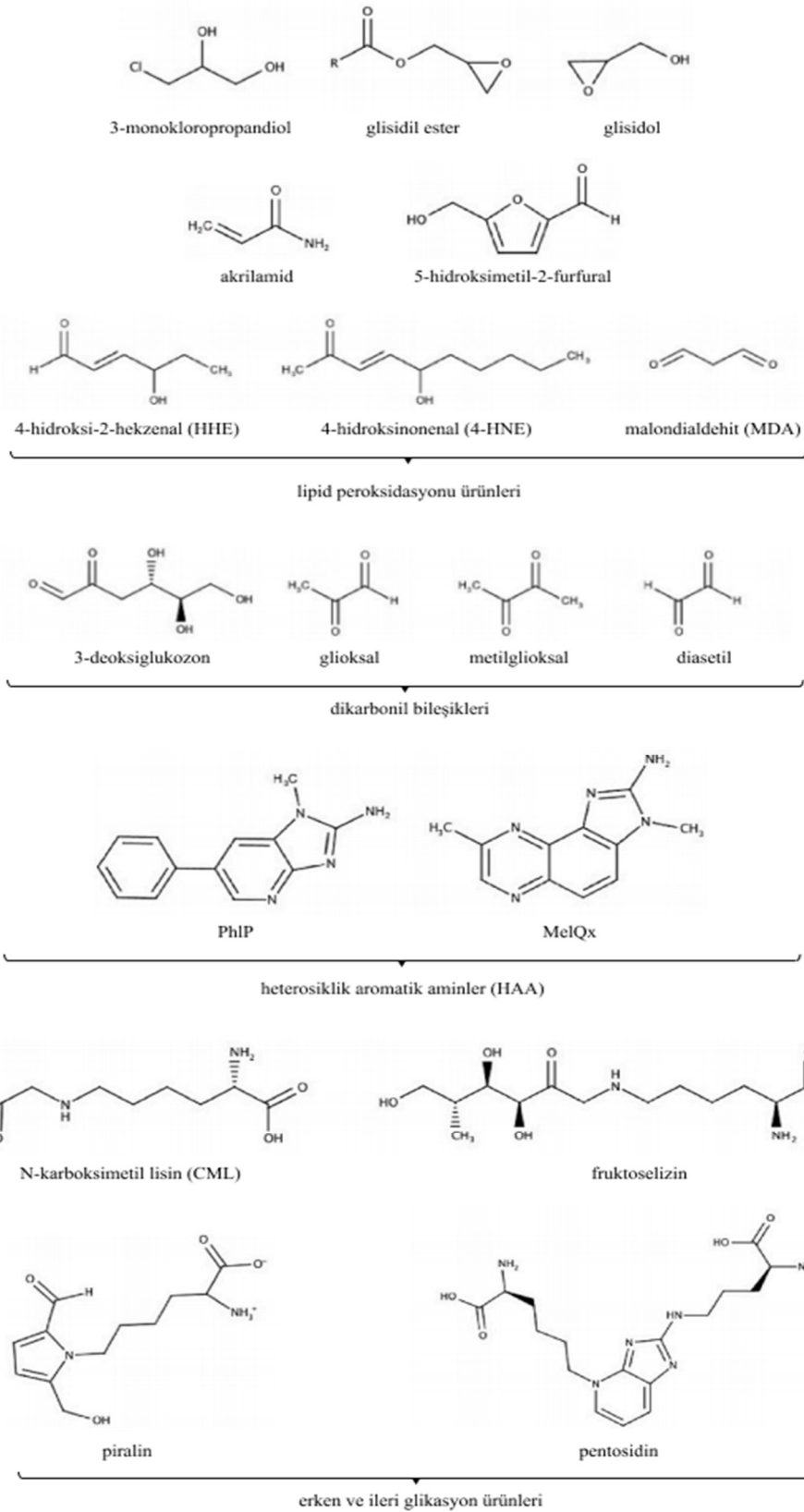
1.1 Literatür Özeti

İşlemden kaynaklanan gıda zehirleri olarak adlandırılan kirleticilere termal proses kirleticileri adı verilir. Gıda işleme veya gıda hazırlama sırasında oluşan ve insanlarda potansiyel olarak olumsuz sağlık etkileri oluşturduğu düşünülen kimyasal maddeler olarak da tanımlanır. Bu tür bileşikler, insanlığın yemek pişirme, fermantasyon veya başka yollarla yiyecekleri işlemeye başlamasından bu yana diyetimizin bir parçası olmuştur. Bununla birlikte, gıdalardaki toksik maddelerin tespiti, son yıllarda analitik tespit teknolojilerindeki büyük ilerlemeler nedeniyle artmaya başlamıştır. Çoğu durumda istenmeyen bileşiklere yol açan işleme uygulamaları kızartma, fırınlama, kavurma, ızgara ve mikrodalgada pişirme gibi ısıtmayı içeren uygulamalardır.

1.1.1 Bilinen Termal Proses Kirleticiler

1.1.1.1 Heterosiklik Aromatik Aminler

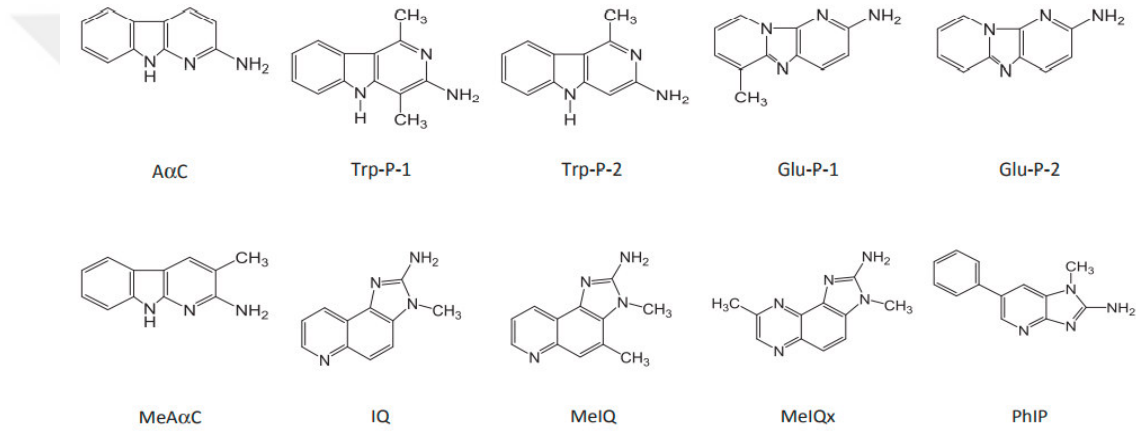
Heterosiklik aromatik aminler (HAA'lar), kloropropanoller ve akrilamid, termal proses kirleticilerinin önemli örnekleridir. Bunlara ek olarak, Maillard reaksiyonlarının sonraki aşamalarında oluşan bileşikler olan ileri glikasyon son ürünlerinin (AGE'ler) birikimi, çeşitli dejeneratif hastalıklarla bağlantılıdır. AGE'ler için yaygın örnekler karboksimetillisin (CML), piralin ve pentosidindir. A-Dikarbonil bileşikleri, AGE'lerin oluşumundan sorumlu öncülerdir ve ayrıca sitotoksik etkiler gösterdikleri için proses kirleticileri olarak da adlandırılırlar (Gensberger, Mittelmaier, Glomb ve Pischetsrieder, 2012). Bu kirleticilere ek olarak 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esterler ve glisidil esterler de son zamanlarda araştırılan önemli termal proses kirleticilerden biridir. Bilinen proses kirleticileri ve kimyasal yapıları Şekil 2.1. de listelenmektedir.



Şekil 2.1. Proses kirleticilerinin kimyasal yapıları (Hamzalıoğlu ve Gökmen, 2020)

5-Hidroksimetil-2-furfural (HMF), işlenmiş gıdaların ısı işleme ve/veya depolanması sırasında oluşan proses kirleticilerinden biridir. Lipid açısından zengin gıdaların ısı işleme,

farklı aldehitlerin oluşumuyla sonuçlanan lipidlerin oksidasyonuna yol açar. Malondialdehit (MDA), 4-hidroksi-2-nonenal (4-HNE) ve 4-hidroksi-2-heksanal (4-HHE), insan sağlığına zararlı etkileri olduğu bilinen lipid oksidasyon ürünleridir. HMF, gıdalarda Maillard reaksiyonu ile ısıtılma sırasında asidik koşullar altında heksoz şekerlerin dehidrasyonundan oluşur. Gastrointestinal sistemde hızla emilir ve HMF konsantrasyonu yüksek olduğunda taşınması hızlanır. İnsan sağlığı üzerindeki doğrudan toksisitesi hakkında netleşmiş bir kanıt yoktur, ancak gıdalardaki seviyelerini düşürmek için çalışmalar yapılmaktadır. HMF, akrilamid gibi oldukça reaktif bir α , β -doymamış karbonil grubu içerir. Bu da onları, Michael ilavesi veya imin (Schiff bazı) oluşumu yoluyla amino asitlerle reaksiyonlar için oldukça erişilebilir kılar (Hamzalıoğlu ve Gökmen, 2020).



Şekil 2.2. Kanserojen heterosiklik aminlerin yapıları ve yaygın olarak kullanılan kısaltmaları (Murkovic, Pedreschi ve Ciesarova, 2018)

Heterosiklik aromatik aminler (HAA) ise ilk olarak 1970' lerde Japonya'daki Ulusal Kanser Merkezi Araştırma Enstitüsünde Sugimura grubu tarafından tanımlanmıştır. Protein açısından zengin gıdalarda amino asitlerin yoğun sıcaklıklarda (200–250 ° C) ısıtılması sırasında veya karbonhidratlardan, amino asitlerden ve kreatinden Maillard reaksiyonunun bir parçası olarak oluşurlar. Literatürde bahsedilen 30 bileşiğin 10'unun kemirgenlerde kanserojen olduğu bilinmektedir (Murkovic vd., 2018). Son zamanlarda, HAA'lar IARC tarafından olası bir kanserojen olarak kabul edilmektedir (IARC, 2018). Şekil 2.2. de kanserojen olarak tanımlanan 10 bileşiğin kimyasal yapısı ve yaygın olarak kullanılan kısaltmaları görülmektedir.

1.1.1.2 Akrilamid

Akrilamid, asparagin ile bir karbonil bileşiği arasında gerçekleşen pişirilme (fırınlanma, kızartılma, ızgarada pişirilme, kavrulma) işlemi ile Maillard reaksiyonunun bir sonucu olarak oluşur ve farklı gıda ürünlerinde bulunur. Reaksiyon sürecinde birçok farklı molekül oluşur ve bunların bazıları arzu edilmektedir çünkü bunlar gıdanın dokusunu, lezzetini ve aroma profilini iyileştirmektedir. Bu nedenle asıl zorluk, akrilamid gibi maddelerin oluşumunu önlemektir ancak aynı zamanda ısıtılmış gıdaların önemli organoleptik özelliklerini de korumak gerekir (Stadler ve Theurillat, 2017).

Gıdalarda akrilamidin keşfedilmesinden kısa bir süre sonra çok sayıda araştırma grubu, akrilamid oluşturan temel öncüleri ve mekanik yolları belirlemek için bir dizi araştırma ortaya koymuştur (Mottram, Wedzicha ve Dodson, 2002). Gıdalardaki akrilamidin varlığının dış kaynaklardan (çevre, ambalaj malzemeleri) değil, ısıl işlem sırasında Maillard reaksiyonu yoluyla işlem koşullarının bir sonucu olduğu raporlanmıştır. Düşük nem koşullarında (fırınlama, kızartma, ızgara) 120°C' den yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında belirli yiyeceklerde indirgen şeker varlığında ağırlıklı olarak asparagin oluşur. Belirtilen öncülleri önemli oranda içeren hammaddeler tahıllar, patatesler, yeşil kahve, çeşitli sebze ve meyvelerdir. Bu hammaddelerden ısıl işlemle hazırlanan gıda maddeleri, ticari veya evde hazırlanmasından bağımsız olarak yüksek akrilamid içeriği oluşturabilir (Murkovic vd., 2018).

Kemirgenlerde yapılan deneylerde, akrilamidin birçok organa etki eden bir kanserojen olduğu bununla birlikte üreme ve gelişimsel toksisite belirtileri gösterdiği raporlanmıştır. İkinci etki, iskelet varyasyonlarının artması, hafif bozulmuş vücut ağırlığı artışı, merkezi sinir sistemindeki histolojik değişiklikler ve nörodavranışsal etkiler olarak raporlanmıştır (EFSA, 2015). Akrilamid ayrıca hayvanlarda (sıçanlarda ve farelerde) ve insanlarda güçlü bir nörotoksik maddedir. Akrilamid vücutta glisidamide metabolize edilir. Glisidamid DNA eklentileri çeşitli dokularda benzer seviyelerde bulunur, bu da akrilamidin kanser gücünün tüm dokularda benzer olabileceği sonucuna varılmasına sebep olur. Glisidamidin aksine, akrilamidin DNA eklentileri hiçbir zaman hayvan veya insan dokularında tespit edilmemiştir. Hem akrilamid hem de glisidamid için tümör spektrumu benzerdir; kemirgenlerde başlıca meme bezi, tiroid bezleri, testisler veya epididimis tunica vaginalis hedef organlar arasındadır. Hayvan çalışmalarına dayanarak, Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC), yeterli hayvan ve sınırlı insan kanıtı temelinde akrilamidi grup 2A (muhtemelen insanlar için kanserojen) olarak sınıflandırmıştır. Dünya Sağlık Örgütü Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi

(JECFA), son değerlendirmesinde “hem genotoksik hem de kanserojen olan bir bileşik için bu maruz kalma marjları (MOE’ler) insan sağlığı sorununa işaret etmektedir” yorumunda bulunmuştur. 2015 yılında, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), gıdalardaki akrilamidin tüm yaşı gruplarındaki tüketiciler için kanser geliştirme riskini potansiyel olarak artırdığını doğrulamıştır (Stadler ve Theurillat, 2017).

Son zamanlarda EFSA, farklı gıda ürünlerinden 43.000’ den fazla analitik sonucun değerlendirildiği gıdalardaki akrilamid içeriğiyle ilgili bilimsel bir rapor yayınlamıştır (EFSA, 2015). (Veriler 2010 yılından itibaren toplanmış ve 24 Avrupa ülkesi tarafından rapor edilmiştir. Gıda endüstrileri, ilgili gıda gruplarında 35.000’ den fazla veri sağlayarak bu büyük veri setine katkıda bulunmuştur.)

Çizelge 2.1. Bazı gıda maddelerindeki ortalama akrilamid seviyeleri (Stadler ve Seefelder, 2016)

Gıda maddesi	Ortalama akrilamid seviyeleri (µg/kg) ^a	Gösterge değeri (µg/kg)	Yetişkinlerde akrilamid maruziyetinin toplam besin gruplarına yüzdesi (%) ^b (ergenlerde)
Taze patates ve patates hamurundan elde edilen patates cipsi; patatesli krakerler	389	1000	0,7-6,7 (1,7-11)
Tüketime hazır patates kızartması	308	600	9,7-49 (10-51)
Ekmek			
Buğday bazlı	42	80	9,9-22 (0,1-23)
Buğday bazlı olanlar hariç	57	150	0,9-10 (1,5-12)
Kahvaltılık tahıllar			
Kepek ürünleri ve tam tahıl	211	400	2,4-17 (2,2-24)
Buğday ve çavdar bazlı ürünler	170	300	0,9-9,8 (<0,05-17)

Çizelge 2.1. Devamı

Mısır, yulaf, kılçıksız buğday, arpa ve pirinç bazlı ürünler	102	200	0-7,5 (0-7,5)
Bisküvi, (gofret)^c, kraker gevrek ekme ve benzeri	265	-	2,4-17 (2,2-24)
Bisküviler ve gofretler	201	500	0,8-9,8 (<0,05-17)
Patates esaslı kraker hariç kraker	231	500	0-7,5 (0-7,5)
Gevrek ekme	171	450	0-7,2 (0-6,9)
Zencefilli çörek	407	1000	0-6 (0-6,2)
Patates, tahıl ve kakaoya dayalı diğer ürünler	97	TED	18-36 (20-72)
Kavrulmuş kahve^d	249	450	0,7-20 (<0,05-2)
Hızlı kahve^d	710	900	0,1-7,2 (0-1,4)
Esas olarak tahıl bazlı kahve ikameleri^d	510	2000	0-2,9 (0-0,3)
Diğer kahve ikameleri (hindiba esaslı)	2942	4000	
Tahıl bazlı olmayan bebek maması			1,8-60 ^e
Kuru erik içeren	101	80	
Kuru erik içermeyen	20	50	
Bebekler ve küçük çocuklar için işlenmiş tahıl bazlı yiyecekler	89	50	0-28 ^e
Bebekler ve küçük çocuklar için bisküvi ve peksimet	111	200	0-11 ^e

TED: Tespit edilmeyen değer, a: Ortalama sınır seviyeleri. B: Akrilamid alt sınırı maruziyetine yüzde olarak ifadesi, besin gruplarının minimum ve maksimum katkısı (aksi belirtilmedikçe yetişkinler için). C. AB Tavsiyesi 2013/647/EU'da bisküvilere dahil olan gofretler. D. Kuru maddeye dayalıdır. E. Bebek grubu için.

EFSA (2015) raporunda yetişkin, yaşlı ve çok yaşlı yaş gruplarında akrilamid maruziyetine önemli ölçüde katkıda bulunan çeşitli gıdaları; patates kızartması ürünleri, yumuşak ekmek, kahve, bisküviler, krakerler, gevrek ekmek ve diğer patates ürün gruplarına dayalı ürünleri Çizelge 2.1.'de yayınlamıştır. Çizelge 2.1.'de gösterildiği gibi, hemen hemen tüm gıda gruplarının ortalama akrilamid değerleri, buna karşılık gelen gösterge değerlerinin oldukça altındadır.

Günlük akrilamid alımına ilişkin tahminler, ortalama maruziyet için 0,4 ile 1,9 µg/kg vücut ağırlığı arasında değişmektedir. Çocuklar vücut ağırlığı bazında en çok maruz kalan yaş grubudur. Epidemiyolojik çalışmalarda akrilamid alımı, yaygın kanser riskinde artışla ilişkilendirilmemiştir ancak kanıtlar sınırlı ve tutarsızdır (Murkovic vd., 2018).

2002'de gıdalardaki akrilamidin keşfedilmesinden bu yana, uluslararası araştırma topluluğu ve gıda endüstrisi, seviyeleri düşürmek için çok sayıda araştırma yayınlamıştır. Bu çalışmaların temel adımları, Food Drink Europe (FDE) tarafından hazırlanan kılavuz materyalde, azaltmada ilerlemeyi yansıtmak için düzenli olarak güncellenen "Akrilamid Araç Kutusu" nda özetlenmiştir. Akrilamid Araç Kutusu, üretim sürecinde işe yaradığı belirlenen akrilamid indirgeme yöntemlerini bir araya getirir ve pilot tesiste veya laboratuvar ölçekli aşamalarda olan diğer önerilen yöntemleri de içerir. Akrilamid Araç Kutusu'nun amacı, gıda üreticilerinin akrilamidi kendi özel durumlarına göre azaltmak için değerlendirebilecekleri pratik araçlar sağlamaktır. Gıda üreticileri belirli araçları seçerek bazı gıdalardaki akrilamid seviyelerini ortalama %40 oranında azaltabilmişlerdir (Stadler ve Seefelder, 2016).

Gıdalarda akrilamidin nasıl azaltılacağına dair bir diğer kılavuz da FDA (2013) tarafından yayımlanmıştır. "Bazı Gıdalarda Akrilamidin Nasıl Azaltılacağına Dair Endüstri için Taslak Kılavuz" başlıklı söz konusu belge, FDE Akrilamid Araç Kutusu ve Codeks Uygulama Kurallarına dayanmaktadır. FDA kılavuz belgesi, yetiştiriciler ve gıda üreticileri de dahil olmak üzere ürünlerde akrilamid azalmasına yol açan yaklaşımları benimsemelerini sağlar. Benzer şekilde önemli katkı sağlayan gıda kategorileri için ham maddeleri, işleme uygulamalarını ve bileşenleri yani patates ve tahıl bazlı ürünleri kapsar. Kahve için herhangi bir rehber yaklaşım verilmemiştir çünkü bugüne kadar ticari ölçekte akrilamidi azaltmada etkili olan ve içeceğin organoleptik özelliklerini olumsuz yönde etkilemeyen hiçbir önlem tanımlanmamıştır (FDA, 2013).

ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), gıda şirketlerine akrilamidi hafifletmelerine ve böylece insan sağlığına yönelik olası riskleri azaltmalarına yardımcı olmak için bağlayıcı olmayan bir kılavuz yayınlamıştır. FDA'nın kılavuzu, üreticilerin ürettikleri gıdalardaki akrilamid seviyelerinin hakkında bilinçli olmalarını ve mümkünse ürünlerinde akrilamidi azaltan yaklaşımları benimsemelerini önermektedir (FDA, 2016).

Akrilamid seviyelerini en aza indirme çalışmalarında önerilen müdahalelerden bazıları arasında düşük seviyede öncül içeren hammaddelerin depolanması ve seçimi, ısı transferinin ayarlanması, akrilamid oluşumunu engelleyen katkı maddelerinin uygulanması, asparajini ortadan kaldırmak için asparaginaz ile enzimatik işlem yer almaktadır (Murkovic vd., 2018).

Yapılan araştırmalarda örneğin gıda endüstrisinin patates bazlı atıştırmalık kategorisinde uyguladığı temel önlemler şunları içermektedir; hasatta yalnızca olgun yumruların seçilmesi, parti seçimi (şeker içeriğinin azaltılmasına göre: renkle korelasyon) ve kontrollü saklama koşulları (>6°C). Ayrıca yüksek miktarlarda akrilamid barındırabilen yardımcı maddelerden kaçınmak veya patatesi nispeten daha düşük miktarlarda akrilamid içeren diğer bileşenlerle kısmen değiştirmek etkili önlemlerdir. Ürünün organoleptik özellikleri üzerinde olası bir etkiye sahip olsa da asitlerin eklenmesi (pH'ın düşürülmesi) de faydalı olabilir (Stadler ve Seefelder, 2016).

1.1.1.3 α , β -doymamış Aldehit

Yemekleri kızartmak için yemeklik yağların yüksek sıcaklıklara ısıtılması dünya çapında yaygın bir uygulamadır. Bununla birlikte, yağlar, özellikle uzun süre yüksek sıcaklıklarda tutulduğunda termal bozulmaya uğrar. Gıda güvenliği açısından bir diğer endişe, toksik α , β -doymamış aldehitlerin üretimidir ve bunlar; akrolein, krotonaldehit ve 4-HNE'yi kapsamaktadır. Bu bileşikler kronik enflamasyon, nörodejeneratif hastalıklar, yetişkin solunum güçlüğü sendromu, ateroskleroz, diyabet ve farklı kanser türleri dahil olmak üzere bir dizi hastalık için potansiyel nedensel ajanlar olarak kabul edilir. Bu oksidasyon ürünlerinin serbest radikal işlemleriyle üretildiği ve ısıtma ile hızın arttığı bilinmektedir (Guillen ve Goicoechea, 2008).

2014 yılında Belçika'da yapılan bir çalışmada, yenilebilir yağlarda 4-HNE içeriği araştırılmıştır. Bu çalışma doğrultusunda, Belçika'dan 76 bitkisel yağ örneği (mısır yağı, 10yçiçek yağı, kanola yağı, yerkıstığı yağı, soya fasulyesi yağı ve sızma zeytinyağı) analiz edilmiştir. Bu numunelerin 19'unda maksimum 185 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) miktarlarda 4-HNE içerdiği bulunmuştur (Papastergiadis, Fatouhi, Jacxsens, Lachat, Shrestha, Daelman ve Meulenaer,

2014). Bu çalışmada hangi yağların hangi konsantrasyonlarla ilişkili olduğuna dair hiçbir ayrıntı verilmemiştir.

Avusturya’da yapılan başka bir çalışmada Lang ve ark. (1985), iki 11yçiçek yağı örneğinin sırasıyla 12 ve 234 µg/kg (ppb) içerdiği ve iki zeytinyağı örneğinin sırasıyla 61 ve 1139 µg/kg (ppb) olduğu belirlenmiştir. Farklı yağ türlerine ait 4-HNE değeri raporlanmıştır ve araştırmanın sonucunda zeytinyağı numuneleri (2666 ± 722 µg/kg (ppb)) değeri ile çalışmadaki en yüksek konsantrasyonları içermiştir. Diğer yağ gruplarından mısır yağları (130 ± 110 µg / kg (ppb)) ve iki soya fasulyesi yağı (499 ± 144 µg / kg (ppb)) değerleri ile rapor edilmiştir. 10 susam yağı değerleri için ise (277 ± 147 µg/kg (ppb)) olarak bulunurken buna ek olarak yerel pazarlarda derin yağlı kızartma makinelerinden alınan üç kızartma yağı ($197-344$ µg / kg (ppb)) değerleri ile rapor edilmiştir (Surh ve Kwon, 2005).

Yağlardaki 4-HNE konsantrasyonları, kızartma sıcaklıklarında ısıtıldığında büyük ölçüde artış göstermektedir. Bir ticari soya fasulyesi yağı örneği, açık bir kapta 8 saat 185°C’de ısıtıldıktan sonra 2450 µg/kg (ppb) 4-HNE oluşturmuştur. Deneyin devamında, soya fasulyesi yağı numunesi, sadece küçük bir havalandırma deliğine sahip bir kapta aynı koşullar altında ısıtılmıştır. Bu durumda ise 4-HNE konsantrasyonu, muhtemelen termal bozulmaya bağlı olarak konsantrasyonda azalmadan önce 6 saatlik ısıtmadan sonra maksimum 42,500 µg/kg (ppb) değerine ulaşmıştır (Seppanen ve Csallany, 2002).

1.1.1.4 Furan

Furan (C₄H₄O), yüksek uçuculuğa (kaynama noktası: 31°C) ve lipofilikliğe sahip organik bir bileşiktir. Çok çeşitli ısı ile işlenmiş gıdalarda (0-6000 mg/kg) furan varlığı, “insanlar için olası kanserojen bir bileşik” olarak kabul edilmektedir. Gıdalarda furan oluşumunda birden fazla yol vardır. Şekerlerin ve amino asitlerin termal bozunması ve yeniden düzenlenmesi ile çoklu doymamış yağ asitlerinin ve askorbik asidin termo-oksidasyonu, gıdalardaki oluşumundan sorumlu olarak gösterilmektedir. Yüksek uçuculuğuna rağmen furan, patates cipsi, kraker, gevrek ve kızarmış ekmek gibi açık kaplarda işlenen düşük nemli yiyeceklerde de tespit edilmiştir (Murkovic vd., 2018).

Son zamanlarda furanın alkillenmiş türdeşleri, yani 2- ve 3-metilfuran hakkında ek çalışmalar bildirilmektedir çünkü alkilfuranlar hakkında literatürde az veri mevcuttur. Furan ve alkilfuranlar arasındaki oran büyük ölçüde besin matrisine bağlıdır. Bebek mamasında 2-metilfuran düzeyi furandan 3-20 kat daha düşük, kahvede ise 2,8-8,6 kat daha yüksektir. 3-

metilfuran seviyesi, domates hariç her zaman 2-metilfuran seviyesinden düşük görünmektedir (Becalski, Halldorson, Hayward ve Roscoe, 2016).

Furan ve alkilfuranlar oldukça uçucu moleküllerdir. Bu nedenle furan ve alkilfuran seviyeleri yiyecek hazırlama yönteminden etkilenir. Örneğin kahvede, furan kayıpları Fransız presli kahvede %27 ile çözümlü kahvede %85 arasında değişmektedir. İçeceklerdeki furan miktarlarının bardak bazında ifade edilmesi önemlidir. Bunun nedeni kahveden furan alımının; kahve demleme ve hazırlama yöntemleri, fincanın boyutu (kuru madde/su oranı) ve son porsiyon/fincan boyutu gibi birkaç faktöre bağlı olmasıdır (Stadler, 2011).

Etkili azaltma teknolojileri geliştirmek için ısıyla işlenmiş gıdalardaki furan üretimi üzerindeki işleme koşullarının etkisinin daha iyi anlaşılması gereklidir. Domates soslarında, meyve sularında ve bebek mamalarında yüksek seviyelerde furan tespit edildiğinden, çoğu araştırma bu tür gıda matrislerinde oluşumu hakkındaki anlayışı geliştirmeye odaklanmıştır. Gıdalardaki furan seviyelerinin 1 µg/kg ile 7000 µg/kg arasında değiştiği bildirilmektedir. En yüksek furan konsantrasyonları kavrulmuş ve hazır kahvede bulunurken, bunu maksimum düzeyi 200 µg/kg'den biraz daha yüksek olan bebek mamaları ve çorbalar izlemektedir. Süt veya meyve suyu gibi ısıtma koşullarına daha az maruz kalan yiyecekler, daha az kontamine olmuş öğelerdir. Kısa bir süre önce FDA özellikle konserve ve kavanozlu yiyecekler olmak üzere ısıtma gören bir dizi gıdada furan oluşumu hakkında bir rapor yayınladı. 100 mg/kg'ın üzerindeki furan seviyeleri temel olarak üç ana gıda kategorisinde tespit edilmiştir; kahve, bebek maması ile soslar ve çorbalar; hepsi furanın buharlaşmasına izin vermeyen hermetik olarak kapatılmış paketlerde satılmaktadır. Bebek mamalarının, kavanoz ve teneke kutularda satılan örneklerinin yüksek oranda furan içerdiği ve bu tür yiyeceklerin birçok bebeğin aslında tek diyetini oluşturması ilgi çekici bir sonuç olduğunu göstermektedir. Cam kavanozlardan bebek maması tüketimine dayalı tahmini alım miktarı 7,5 kg ağırlığındaki 6 aylık bir bebek için günde <0,2 ile 26 mg furan veya günde <0,03 ile 3,5 mg/kg vücut ağırlığıdır. Yetişkinler için konserve veya kavanozlanmış sebzelerden günlük alımın 1,1 ile 23 mg olduğu tahmin edilmektedir. Kahveden günlük alım miktarı 2,4 ila 120 mg bulunduğu raporlanmıştır (Murkovic vd., 2018).

Yetişkin popülasyonun ve bebeklerin furana diyetle maruz kalmasıyla ilgili çeşitli çalışmalar yayınlanmıştır. Avrupa maruziyet tahminleri, furana diyetle ortalama maruziyetin yetişkinler ve 3-12 aylık bebekler için günlük sırasıyla 1,23 ve 1,01 µg/kg canlı ağırlık kadar yüksek olabileceğini düşünmektedir. Bu tahmin JECFA risk değerlendirmesine göre ortalama

tüketici için günlük 1 µg/kg vücut ağırlığı ve yüksek tüketici için günlük 2 mg/kg vücut ağırlığı (JECFA, 2011). Tüm çalışmaların ortak noktası yetişkinler için, kahve ve kahve bazlı içeceklerde maruziyete en yüksek katkıyı %65 ila %75 aralığında, ardından termal olarak işlenmiş konserve ve kavanozlu yiyeceklerin izlediğini raporlamıştır (Stadler ve Theurillat, 2017).

1.1.1.5 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), yapılarında iki veya daha fazla aromatik halka ile kimyasal olarak tanınan çeşitli organik bileşikler grubudur. PAH'lar genellikle yüzlerce bileşikten oluşabilen karmaşık karışımlar halinde ortaya çıkar. PAH'ların çoğu için kanserojen ve genotoksik potansiyelleri bulunan tehlike ve risk karakterizasyonları faktörü bulunan olarak kabul edilmektedir (Murkovic vd., 2018). PAH'ların akut toksisitesi düşüktür. Bununla birlikte, diolepoksitler, radikal katyonlar veya o-kinonlar oluşturmak için hem mutasyonları hem de kanseri başlatabilecek kararlı DNA eklentilerinin oluşumuna yol açabilmektedir (Xue ve Warshawsky, 2005).

PAH'lar sarı-yeşil, beyaz veya renksiz polar olmayan organik bileşiklerdir. Genellikle yüksek erime ve kaynama noktalarına, düşük buhar basıncına ve düşük suda çözünürlüğe sahiptir (Ghosal vd, 2016). PAH'ların moleküler ağırlığı arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır, erime ve kaynama noktaları artar ve buhar basıncı düşer (Srivastava ve Kumar, 2019). PAH'lar, yüksek oranda lipofilik oldukları için organik çözücülerde çözünürler (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016)

PAH'lara üç ana yoldan maruz kalma gerçekleşir. Bunlar; soluma, cilt teması ve gıdalar. PAH'lara maruz kalma doğum öncesi dönemden başlayarak gerçekleşir, hava ve anne sütünden alım yoluyla doğum sonrası da devam eder (Perera vd., 2005). PAH'lara çevresel maruziyet, büyük şehirlerde ve yüksek düzeyde sanayileşmiş bölgelerde, kırsal alanlara göre daha yüksektir (Zhang ve Chen, 2017). Ancak hem JECFA hem de EFSA, insanların PAH'lara maruz kalmasının ana kaynağının gıdalar olduğu sonucuna varmıştır (European Food Safety Authority, 2008). Gıdalardaki PAH seviyeleri; gıdanın işlenme süresi ve sıcaklığı (daha yüksek sıcaklık ve daha uzun süre PAH miktarını artırır), ısı kaynağına olan mesafe (mesafe ne kadar fazla ise gıdalardaki kontaminasyon o kadar düşük gerçekleşir), işlem türü (ızgara, kavurma, tütüleme, kurutma), kullanılan yakıt türü (örneğin, karbonun yanması, odundan daha az PAH üretir) ve işlenmiş gıdadaki yağ miktarına göre değişmektedir (Purcaro, Moret ve Conte, 2013).

IARC, AB listesindeki 12 PAH'ı insanlar için kanserojen (grup 1), büyük bir olasılıkla kanserojen (grup 2A) ve insanlar için potansiyel kanserojenler (grup 2B) olarak tanımlamıştır. Kanserojen olarak tanımlanmayan diğer PAH'lar sinerjistik olarak hareket etmektedir (WHO, 2016). Çizelge 2.2.'de gıda bileşenlerinde başlıca bulaşanlar olarak kabul edilen 16 PAH bileşiminin listesi verilmiştir.

Çizelge 2.2. Öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiminin kanserojen ve mutajenik özellikleri (Bansal ve Kim, 2015)

Seri Numarası	Bileşik ismi	Genotoksisite	IARC Sınıflandırılması
1	asenaften	Şüpheli	Henüz değerlendirilmedi
2	asenaftelen	Şüpheli	Henüz değerlendirilmedi
3	antrasen	Olumsuz	3
4	Benzo(a)antrasen	Pozitif	2B
5	Benzo[b]floranten	Pozitif	2B
6	Benzo[k]floranten	Pozitif	2B
7	Benzo[g,h,i]perilen	Pozitif	3
8	Benzo[a]piren	Pozitif	1
9	krisen	Pozitif	2B
10	Dibenzo[a,h]antrasen	Pozitif	2A
11	Floranten	Pozitif	3
12	Floren	Olumsuz	3
13	İndeno[1,2,3-cd]piren	Pozitif	2B
14	Fenantren	Şüpheli	3
15	Piren	Şüpheli	3
16	Naftalin	Pozitif	2B

1 – Kanserojen, 2A – Muhtemelen kanserojen, 2B – Muhtemel kanserojen ve 3 – Sınıflandırılmaz

Yiyecekler; havada, toprakta, suda bulunan veya gıda işleme ve pişirme sırasında oluşan PAH'lar tarafından kontamine olabilir. PAH'ların diyet ile alımında en fazla karşılaşılan gıdalar; baharatlar, katı ve sıvı yağlar, kurutulmuş meyveler (yanma ürünlerinin doğrudan gıda ile temas etmesine izin verildiğinde), tütsülenmiş et ve balık ürünlerinde bulunur. Gıda gruplarına göre en yüksek toplam PAH seviyeleri et ve et ürünlerinde (26 µg/kg), sıvı ve katı yağlarda (23 µg/kg) ve tahıllarda (20 µg/kg) tespit edilmiştir. En yüksek PAH örneği seviyeleri ise fenantren (27 µg/kg), naftalen (26 mg/kg) ve florantene (14 µg/kg) karşılık gelirken, en düşük seviyeler benzo [a] piren (1,3 µg/kg) ve benzo [k] floranten (1,3 µg/kg) oluşturmaktadır (Murkovic vd., 2018).

1.1.1.6 İleri Glikasyon Son Ürünleri (AGE)

Gıda işlemede, Maillard reaksiyonu genellikle farklı türdeki gıdalara lezzet ve renk sağlamak için kullanılır (Poulsen vd., 2013). Bununla birlikte, bu sürece genellikle bazı potansiyel kimyasal tehlikeler de eşlik eder. Bu tehlikeler arasında, gelişmiş glikasyon son ürünleri (AGE'ler), Maillard reaksiyonu sırasında bir dizi reaksiyon sonucu üretilen zararlı bileşikler sınıfıdır (Luevano-Contreras, 2010).

Maillard reaksiyonunda indirgeyici şekerler, proteinlerin veya amino asitlerin birincil amino gruplarıyla reaksiyona girebilir. Amin grubu bir proteine bağlandığında, reaksiyon proteinin çapraz bağlanmasına ve değiştirilemez deformasyonuna yol açabilir bu da fonksiyonel değişikliğe yol açar (Sharma, Kaur, Thind, Singh ve Raina, 2015).

AGE'lerin oluşum seviyeleri proteinlerin, yağların ve karbonhidratların türleri ve içerikleri, nem seviyeleri ve mineral elementler gibi birçok faktörden etkilenir (Delgado-Andrade vd., 2010). Bununla birlikte gerçekleşen reaksiyonun süresi, işleme sıcaklığı, reaktan konsantrasyonu, su mevcudiyeti ve pH, Maillard reaksiyonunda önemli roller oynadıkları için AGE'lerinin oluşumunu etkilemektedir (Goldberg, Cai, Peppas, Dardaine, Baliga, Uribarri ve Vlassara, 2004).

AGE'lerin miktarı gıdalardaki protein, yağ, şeker ve diğer maddelerle ilişkilidir. Goldberg vd., (2004) protein ve yağ seviyelerinin gıdalardaki AGE'lerin seviyesi ile pozitif bir şekilde ilişkili olduğunu kanıtlamıştır. Fang, Wang, Zhang, Liu ve Li (2014) elma ve hamur gibi yüksek nem seviyesine sahip yiyeceklerin nispeten düşük AGE içeriğine sahip olduğunu, süt, süt tozu ve kızarmış tavuk gibi yüksek protein içeriğine sahip yiyeceklerin ise nispeten yüksek AGE içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. Sun vd., (2015) sığır eti, domuz eti ve

tavuktaki AGE miktarlarının farklı protein, yağ ve nem içerikleri nedeniyle farklı seviyede olduğunu bulmuştur. Bununla birlikte lipid peroksidasyonu, Maillard reaksiyonuna yol açan ve ardından AGE'leri oluşturan dikarbonil bileşikleri üretmektedir. Lipid peroksidasyonu genellikle et gibi yüksek yağlı gıdalarda bulunmakta, katı ve sıvı yağlar bu nedenle gıdalarda AGE'lerin oluşumunu teşvik etmektedir (Hidalgo ve Zamora, 2010).

Çizelge 2.3. farklı gıda gruplarına yönelik belirli yöntemler kullanılarak elde edilen AGE içerikleri özetlenmektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde et ürünlerinde haşlanmış dana eti örneklerinden 27,3 mg/kg AGE içeriği tespit edilirken, ızgara dana eti örneklerinden 21,8 µg/g AGE tespit edilmiştir. Tahıl ürünleri incelendiğinde ise mısır gevreği örneklerinde 281 mg/kg, ekmek ve kurabiye örneklerinde ise 178 mg/kg AGE içeriği tespit edilmiştir.

Çizelge 2.3. AGE'lerin farklı gıda maddelerindeki içerikleri

Gıda kategorisi	AGE içeriği	Yöntem	Referanslar
Pastörize süt	10,4 mg/kg protein	UPLC-MS/MS	Assar vd., (2009)
Süt	354 KU / L	ELISA	Goldberg vd., (2004)
Izgara dana eti (232 °C)	21,8 µg/g	HPLC-FLD	Chen ve Smith, (2015)
Izgara somon (232 °C)	12,23 µg/g	HPLC-FLD	Chen ve Smith, (2015)
Fırında somon (177 °C)	8,59 µg/g	HPLC-FLD	Chen ve Smith, (2015)
Haşlanmış dana eti	27,3 mg/kg protein	UPLC-MS/MS	Assar vd., (2009)
Ekmek ve kurabiye	178 mg/kg protein	UPLC-MS/MS	Hull vd., (2012)
Mısır gevreği	281 mg/kg protein	UPLC-MS/MS	Hull vd., (2012)
Elma	45 KU/100 g	ELISA	Uribarri vd., (2010)
Muz	9 KU/100 g	ELISA	Uribarri vd., (2010)
Kahve	84,1 mg/kg protein	UPLC-MS/MS	Hull vd., (2012)

ELISA = Enzim bağlantılı immünosorbent tahlili; HPLC-FLD= Yüksek performanslı sıvı kromatografisi-floresan dedektörü; UPLC-MS/MS = Ultra performanslı sıvı kromatografisi -tandem kütle spektrometrisi

Gıda işlemedeki potansiyel kimyasal tehlikeler ile insan vücudundaki birçok kronik hastalık arasında yakın ilişki bulunmaktadır. Son araştırmalar, AGE'lerin in vivo birikiminin insan vücudunda oksidatif stres tepkisine veya çeşitli hastalıklara yol açabilen sinir hücresi hasarına neden olabileceğini bulmuştur. Bununla birlikte nörodejeneratif hastalıklar, inflamatuvar reaksiyonlar, böbrek hastalığı, kardiyovasküler ve serebrovasküler hastalıklara ve kansere neden olabilmektedir (Wang, Jiang, Liu, Ren, Zhu, An ve Chen, 2012).

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu derleme, bilimsel literatüre dayalı olarak, bitkisel yağ işleme sırasında oluşan 2-, 3-MCPD-E ve GE oluşumu, bu kontaminantları içeren gıdalar, toksikolojik etkileri, yasal düzenlemeler, azaltılmasına yönelik çalışmalar, belirlenmeleri için tespit yöntemleri hakkında güncel bilgiler sağlamayı amaçlamaktadır.

2. 3-KLOROPROPAN 1,2-DİOL (3-MCPD) VE GLİSİDİL ESTERLER

3-MCPD, erkek doğurganlığı üzerindeki toksik etkisi ile 70'li yılların sonlarından beri bilinmektedir. 1978'de, 3-MCPD'nin yenilebilir yağ özlerinden asit hidrolizi ile üretilen hidrolize bitkisel proteinlerde oluşturulabileceği gösterilmiştir. Bu konudaki yayınlara 80'li yılların başlarında Çek araştırmacılar dahil olmuştur. 1994 yılında 3-MCPD'nin "genotoksik bir kanserojen" olarak görülmesi gerektiğini söyleyen Gıda Bilim Kurulu (SCF) görüşünü takiben gıdalardaki 3-MCPD seviyeleri üzerine daha fazla çalışma yayınlanmıştır. 2000 yılında perakende gıda ürünlerinde 3-MCPD ile ilgili seviyeler yayınlanmıştır. SCF görüşü 2001'de güncellenmiş ve bir düzenleyici sınır belirlenmiştir. 2001'de Birleşik Krallık Gıda Standartları Ajansı, ıstiridye soslarında ve soya soslarını içeren bazı numunelerin Avrupa Birliği tarafından güvenli kabul edilenden daha yüksek seviyelerde 3-MCPD içerdiğini tespit etmiştir (Brug, Luijckx, Cnossen ve Houben, 2014).

3-MCPD ve diğer bazı kloropropanol esterler, bu tarihten itibaren gıda ürünlerinde istenmeyen gıda kontaminantları olarak tanımlanmıştır. Gıdalardaki serbest veya ester formundaki kloropropanoller, çeşitli konfigürasyonlarda bir veya iki klor atomuna sahip olan klorlu gliserol türevleridir. Bu kloropropanoller arasındaki ana bileşikler, 2,3-DCP, 3-MCPD, 2-MCPD'nin serbest ve yağ asidi esterleridir. Propanol molekülündeki klorun konumuna göre 2-MCPD veya 3-MCPD olarak adlandırılırlar (Kalkan, Topkafa ve Kara, 2021).

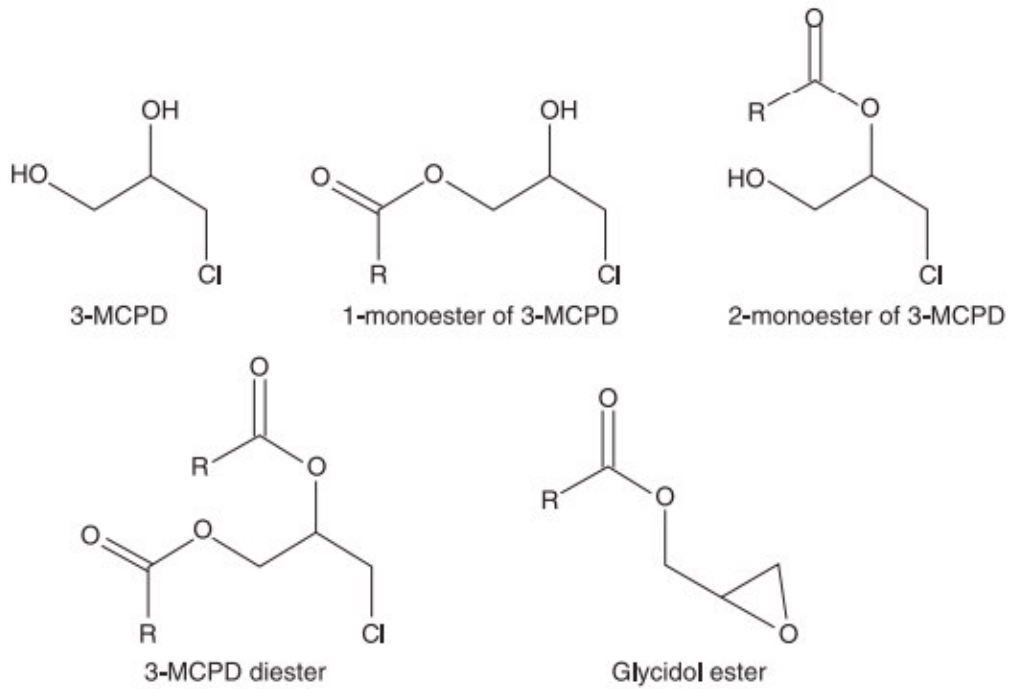
2.1 3-MCPD ve Glisidil Esterlerin Fiziksel Özellikleri

3-MCPD, oda sıcaklığında yoğunluğu $1,32 \text{ g/cm}^{-3}$, erime noktası -40°C ve kaynama noktası $760 \text{ mmHg'de } 213^{\circ}\text{C}$ olan renksiz veya uçuk sarı viskoz yağlı bir sıvıdır. 3-MCPD higroskopiktir suda ve metanol, etanol, kloroform ve etil asetat gibi orta ile yüksek polariteye sahip organik çözücülerde yüksek oranda çözünür. 2-MCPD benzer şekilde oda sıcaklığında higroskopik bir yapıya sahip renksiz veya soluk sarı yağlı bir sıvıdır. $1,3 \pm 0,1 \text{ g/cm}^{-3}$ yoğunluğa ve $760 \text{ mmHg'de } 213^{\circ}\text{C}$ kaynama noktasına sahiptir. Glisidol, oda sıcaklığında renksiz bir sıvıdır, suda ve çoğu polar çözücüde çözünür (EFSA, 2016).

2.2 3-MCPD ve Glisidil Esterlerin Kimyasal Yapısı

Kloropropanoller, 1 veya 2 pozisyonlarında bir klor atomuna sahip olan klorlu gliserol analoglarıdır. Klorun konumuna göre, MCPDE'ler iki türe ayrılır: 3-monokloro-1,2-propandiol esterler (3-MCPDE'ler) ve 2-monokloro-1,3-propandiol esterler (2-MCPDE'ler). Bu bileşikler,

yağ asidi esterleri olarak sıvı ve katı yağlarda da bulunabilir. 2-MCPD ve 3-MCPD gibi monokloropropandioller, mono- veya diesterler olarak meydana gelebilirken, dikloropropanoller (1,3-DCP ve 2,3-DCP) yalnızca monoesterler olarak ortaya çıkabilir. Kloropropanoller yapıya bağlı olan klor atomu sayısına bağlı olarak mono- veya dikloropropanoller (DCP) şeklinde adlandırılmaktadır. Dikloropropanoller monoester formunda bulunurken, monokloropropandioller monoesterler ve diesterler halinde bulunmaktadır. Klorun bağlı olduğu propanol molekülündeki konumuna bağlı olarak da 2-MCPD veya 3-MCPD olarak adlandırılmaktadırlar. 3-MCPD'nin hidroksil gruplarının yağ asitleriyle kısmi veya tam esterleşmesine bağlı olarak 3-MCPD-monoesterleri veya 3-MCPD-diesterleri oluşmaktadır (Turan, Solak ve Keskin, 2018). Tüm bu bileşikler benzer yapıya sahip olmalarına rağmen farklı metabolik ve toksikolojik özelliklere sahiptirler (Albuquerque vd., 2019). Şekil 3.1.'de MCPD'nin yapıları görülmektedir.



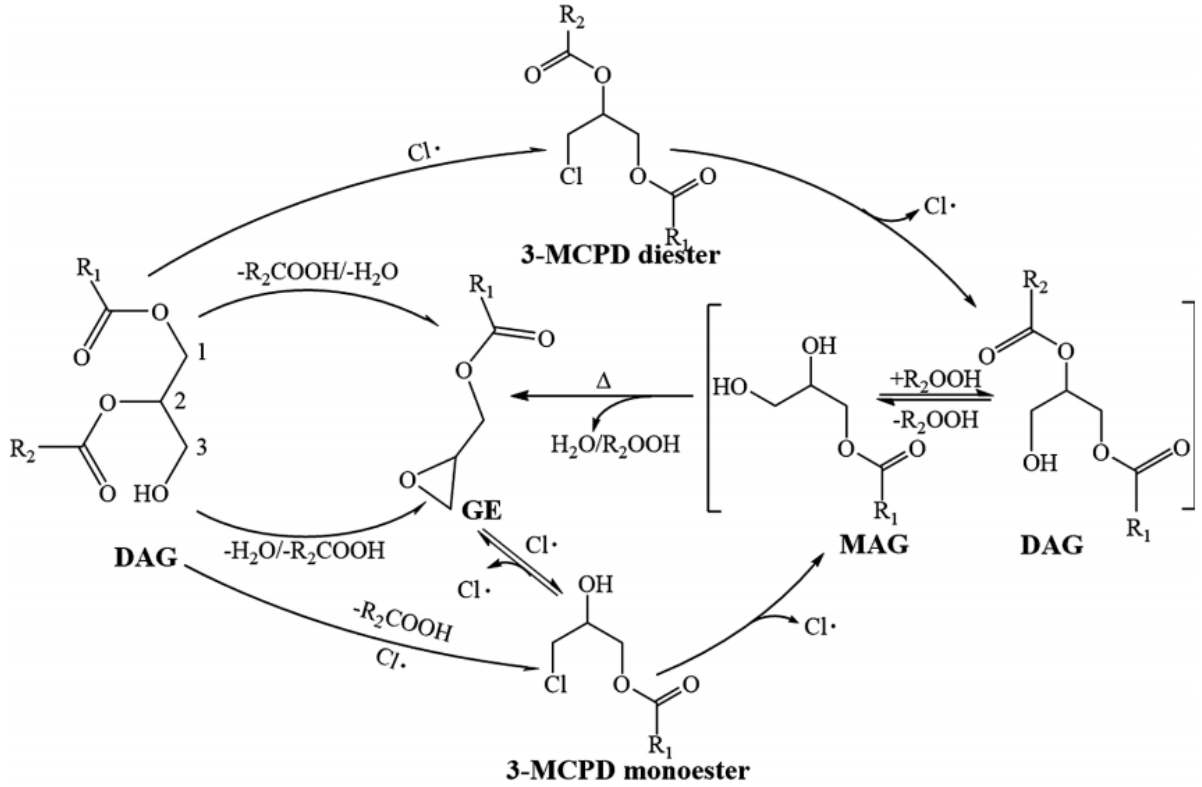
Şekil 3.1. 3-MCPD'nin yapıları ve 3-MCPD'nin yağ asidi esterleri R=yağ asitleri (Bakhiya vd., 2011).

Glisidil esterler (GE'ler), glisidolün (2-oksiranmetanol) yağ asidi esterleridir ve yenilebilir yağlarda dolaylı yöntemlerle analiz edilen 3-MCPD'nin fazla tahmin edilmesinin bir sonucu olarak ilk kez Weißhaar ve Perz (2010) tarafından rapor edilmiştir. Bu nedenle, GE araştırmasına olan ilgi, esas olarak 3-MCPD için gözlemlenen literatür verileri arasında

bildirilen tutarsızlıktan kaynaklanmıştır. Günümüzde bu bileşikler, özellikle yemeklik yağların işlenmesinin rafine edilmesi ve koku giderilmesi aşamalarında oluşan, işlenmiş yağlardaki ana kirleticiler olarak kabul edilmektedir (Cheng vd., 2017).

2.3 3-MCPD ve Glisidil Esterlerin Oluşum Mekanizması

3-MCPD esterlerinin klor varlığında gıdaların işlenmesi sonucu birincil tepkime reaksiyonları ile oluştuğu rapor edilmiştir. Bu reaksiyon yüksek yağ ve tuz içeren gıdaların ısı ile işleme maruz kalmasıyla gerçekleşmektedir. Gliserol ve gliseritlerde 3-MCPD ester oluşumu tuz konsantrasyonunun artmasıyla artmakta ve yaklaşık %15 su içeriği ile maksimum seviyeye ulaşmaktadır (Emektar, Erdoğan ve Tekin, 2019). 3-MCPD ester ve GE, rafinasyon işlemi sırasında çeşitli akril grupları ve bir epoksi grubu ile kontaminantı olarak bilinmektedir (Zelinkova vd., 2006). Bitkisel yağlarda, raf stabilitesini, aromasını ve görünümünü olumsuz yönde etkileyebilecek bileşenleri yağdan ayırmak için endüstriyel olarak işlenir. Bununla birlikte yağ rafinasyonu sırasında ağırlıklı olarak koku giderme aşamasında 3-MCPDE'lerin ve GE'lerin oluştuğu iyi bilinmektedir (MacMahon ve Beekman, 2019). Bu aşamada koku giderme sıcaklığı ve süresi, 3-MCPDE'lerin ve GE'lerin oluşumu için çok önemli faktörlerdir (Destailats vd., 2012). Triaçilgliseroller (TAG), diaçilgliseroller (DAG), monoaçilgliseroller (MAG) ve klorürler, 3-MCPDE'lerin öncüleri olarak hareket edebilirken, GE'lerin oluşumundan yalnızca DAG ve MAG sorumlu olduğu raporlanmıştır (Wang vd., 2021).

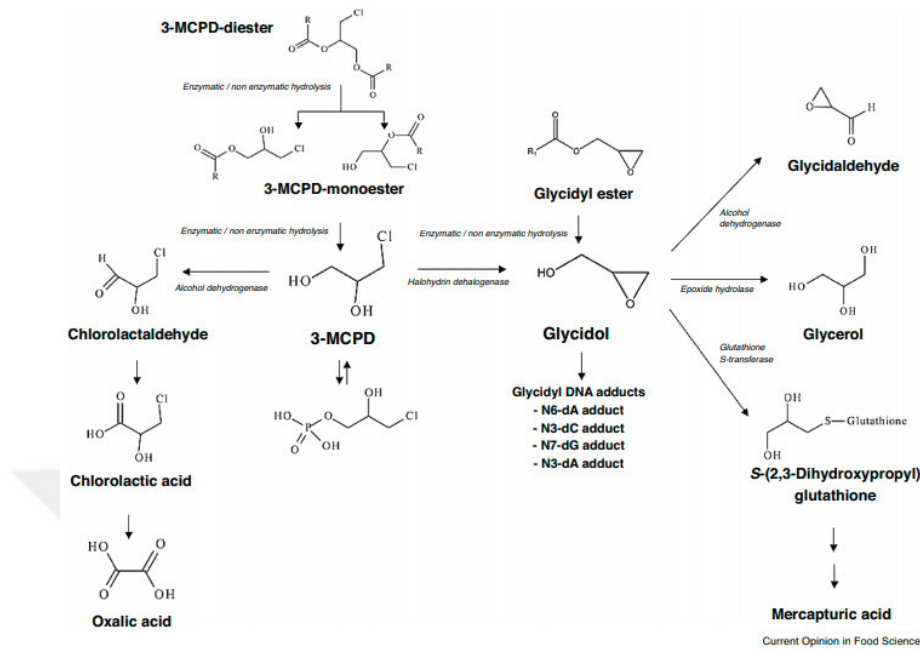


Şekil 3.2. 3-MCPD esterleri ve GE oluşum ve dönüşüm yollarının özeti (Wang vd., 2021)

3-MCPD oluşumlarının ilk aşaması MAG, DAG ve TAG gibi öncü bileşiklerin H⁺ iyonları varlığında siklik açiloksonyum iyonlaşmasıdır. Yüksek sıcaklık uygulanması sonucunda ve ortamdaki su varlığında trigliseritler hidrolize olarak; mono ve digliseritlerin açığa çıkmasına sebep olmaktadır. MAG'lerden açiloksonyum iyonu oluşumu ve bununla birlikte Cl⁻ içeren tuzların varlığında bu halkalı yapının sıcaklık etkisiyle açılarak Cl⁻ iyonları ile reaksiyona girmesi ve son olarak da 3-MCPD ve GE oluşumu aşamalarını içerdiği Şekil 3.2.'de gösterilmektedir (Wang vd., 2021).

Deneysel kanıtlar, hem 3-MCPDE'nin hem de GE'nin, gastrointestinal kanalda büyük ölçüde serbest formlarına hidrolize olduğunu göstermiştir. İnsan toksisitesine ilişkin yeterli kanıt olmamasına rağmen, bu bileşiklerin sindirim sırasında 3-MCPD ve glisidole dönüştüğü dolayısıyla genotoksik kanserojen olarak kabul edilir (Şekil 3.3.) ve IARC tarafından GE'lerin insanlarda muhtemel genotoksik ve kanserojen (2A Grubu) etkisine sahip iken, 3-MCPD'nin genotoksik olmayan olası kanserojen (2B Grup) etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Halk sağlığı değerlendirmeleri, toksisite ve kanserojenlik tehdidini ortadan kaldırmak için 3-MCPD ester ve GE'nin çeşitli yenilebilir yağlardan uzaklaştırılmasını gerektiğini vurgulamıştır. Şu an sınırlı

gıda oluşum verileri ve yetersiz toksikolojik veri tabanı nedeniyle 2-MCPD ve esterleri şimdiye kadar değerlendirilmemiştir (Ahm vd., 2020).



Şekil 3.3. 3-MCPDE ve GE için metabolik yollar (Arisseto vd., 2018)

Yaygın olarak tüketilen yemeklik yağlarda yağ asidi içeriğinin büyük çoğunluğunu oluşturan yedi yağ asidi vardır: laurik asit, miristik asit, palmitik asit, linolenik asit, linoleik asit, oleik asit ve stearik asit. Bunlar en çok yenilebilir yağlarda 3-MCPD ve GE olarak bulunan yağ asitleridir. Bu yedi yağ asidi yedi farklı GE üretebilir. Asimetrik yapısı ve hem mono- hem de diester oluşturma kabiliyeti nedeniyle, 3-MCPD ile durum önemli ölçüde daha karmaşıktır. Yedi yaygın yağ asidi 28 farklı 3-MCPD diester ve 14 farklı 3-MCPD monoester ile sonuçlanabilir (MacMahon, 2016).

2.4 Gıdalarda 3-MCPD ve Glisidil Esterler

Kızartmalar, paket çorbalar, bebek mamaları, krakerler, fast food ve hazır yemek ürünleri insan hayatını kolaylaştırıyor gibi görünse de insan sağlığını tehlikeye atabilecek birçok kirletici içerdiği bilinmektedir. Bu kirleticiler arasında yer alan ve yenilebilir yağ kaynaklı gıdalarda bulunan MCPD ve GE türevleri vücuda alındığında lipaz enzimi tarafından serbest forma dönüştürülerek genotoksik ve kanserojen etki göstermektedir (Chain, 2016; Kalkan vd., 2021). 3-MCPD esterlerinin tespit edildiği yiyecek ve bileşenlerin listesini; rafine bitkisel yağlar, patates ürünleri, kızarmış yiyecekler, bebek mamaları, kahvaltılık gevrekler, et

ürünleri, süt ürünleri, tahıl ve unlu mamuller, bisküviler, çorbalar, soslar ve kavrulmuş kahveyi içerir (Svejkovska vd., 2004; Zelinkova vd., 2006; Ariseto vd., 2017; MacMohan vd., 2013; Graziani vd., 2017).

2.4.1 Katı ve Sıvı Yağlarda 3-MCPD ve Glisidil Esterler

Son zamanlarda, AB yönetmeliği bitkisel sıvı ve katı yağlarda, gıdada bir bileşen olarak bulunan GE için maksimum seviyeyi 1 mg/kg olarak raporlanmıştır. Buna ek olarak, bebek maması ve işlenmiş tahıl bazlı gıdalar için hedeflenen bitkisel sıvı ve katı yağlar için GE seviyesi 0,5 mg/kg olarak belirlenmiştir (Kuhlmann, 2011).

Farklı literatür kaynaklarından elde edilen sonuçlara göre en yüksek değer aralığına sahip yağlar; pirinç kepeği, palm, margarin ve mısır olarak tespit edilmiştir (Razak vd., 2012). Pirinç kepeği yağı için bu aralık 370-8340 µg/kg arasındadır ve yüksek bir farklılığa dayanmaktadır (Becalski vd., 2015). Margarin ve mısır yağları için ise en yüksek seviyeler sırasıyla 7060, 7000 µg/kg olarak raporlanmıştır (BfR, 2012; van Duijn 2009). Ortalama değerden bu kadar yüksek çıkmasının nedeni olarak farklı yağların eklenmesi (özellikle palm) gösterilmiştir. Gıdalarda sıklıkla kullanılan palm yağı için bu düzeyler dikkat çekicidir. MacMahon vd., (2013) tarafından elde edilen verilere göre palm yağındaki 3-MCPD değer aralığı 1510-7230 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Palm yağı ile ilgili ayrıntılı sonuçlar 3.4.1.1. bölümde incelenmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı yenilebilir yağlarda MCPDE ve GE tespit miktarları

Yağ	N	3-MCPDE (µg / kg)		GE (µg / kg)		Referans
		Ort.	Değer Aralığı veya En Yüksek Değer	Ort.	Değer Aralığı	
Aspir	5	840	280-1770	250	-	MacMahon vd., (2013)
Ayçiçeği	65	400	100-3500	100	-	Berg, (2013)
Badem	1	2110	-	30	-	Kuhlmann, (2011)
Balık	5	-	1500-5500	-	-	Jędrkiewicz vd., (2016)

Çizelge 3.1. devamı

Ceviz	1	630	-	590	-	Kuhlmann, (2011)
Fıstık	3	490	440-570	490	440-570	Kuhlmann, (2011)
Hindistan cevizi	7	170	25-380	800	-	MacMahon vd., (2013)
Kolza	10	1500	100-4100	100	-	Berg, (2013)
Margarin	113	1480	7060	TED	TED	BfR, (2012)
Mısır	15	2800	7000	TED	TED	van Dujin, (2009)
Palm	14	3190	1510-7230	3500	-	MacMahon vd., (2013)
Palm çekirdeği	6	1300	1000-1400	400	-	Berg, (2013)
Rafine palm	6	1330	180-2480	1870	100-3550	Kuhlmann, (2016)
Pamuk	2	430	140-720	500	470-530	Kuhlmann, (2011)
Pirinç kepeği	2	4170	370-8340	2520	-	Becalski, (2015)
Soya Fasulyesi	191	394	392-396	171	159-186	EFSA, 2016
Susam (ham)	3	290	160-450	77	TED-0,22	Kuhlmann, (2011)
Tereyağı	4	11	TED-45	13	TED-28	Kuhlmann, (2011)
Üzüm çekirdeği	4	2600	138-3190	1930	-	Becalski, (2015)
Sızma Zeytin	20	0,1	TED-0,2	-	-	Hung vd., (2017)
Zeytin	13	855	280-3777	643	TED-1880	Kamikata, vd., (2019)

TED: Tespit edilemeyen değer

Bir başka çalışmada ise Ariseto vd., (2014) Brezilya'da pazarlanan 97 bitkisel sıvı ve katı yağları 3-MCPD içerikleri ile ilgili olarak inceledi. Yazarlar, farklı üreticilerden/markalardan örnekler dahil etmiş ve aynı üretici için temsil edilebilirliği sağlamak için farklı partiler seçilmiştir. Analiz edilen diğer bitkisel yağlarla karşılaştırıldığında, sadece prina yağı, palm yağından daha yüksek 3-MCPD değeri (5,09 mg/kg) göstermiştir.

Fan vd., (2021) tarafından Çin Hangzhou pazarında 241 bitkisel yağ gıda numunesi analiz edilmiş, 3- ve 2-monokloropropandiolün (3-MCPD ve 2-MCPD) yağ asidi esterleri (GC-MS/MS) ile incelenerek rapor edilmiştir. Bitkisel yenilebilir yağlar; kolza yağı, susam yağı, soya fasulyesi yağı, pirinç yağı, zeytinyağı, yerfıstığı yağı, hardal tohumu yağı, ayçiçeği yağı, çay tohumu yağı, harmanlanmış yağ, keten tohumu yağı ve mısır yağıdır. Yemeklik yağdaki 3-MCPD esterlerinin seviyeleri, tespit edilmeyen ile 7,98 mg/kg arasında değişmekte ve en yüksek ortalama seviyeler, 2,94 mg/kg konsantrasyonlarla çay tohumu yağında bulunmuştur. 2-MCPD seviyelerinin esterleri, tespit edilmeyen ile 4,03 mg/kg arasında değişmektedir ve en yüksek ortalama seviyeler, 1,49 mg/kg içeren çay tohumu yağında bulunmuştur. 3-MCPD esterlerinin ortalama konsantrasyonları: zeytinyağı < soya fasulyesi yağı < harmanlanmış yağ < mısır yağı < kolza tohumu yağı < fıstık yağı < çay tohumu yağı olarak rapor edilmiştir. 2-MCPD esterleri için ise bu değerler zeytinyağı < soya fasulyesi yağı < harmanlanmış yağ < kolza tohumu yağı < yer fıstığı yağı < mısır yağı < çay tohumu yağı şeklindedir. 3-MCPD esterlerinin farklı yemeklik yağ gruplarındaki ortalama diyet alım aralığı günde 0,096 ile 1,54 µg/kg vücut ağırlığı (bw) arasında olup Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) tarafından belirlenen tolere edilebilir günlük alım miktarından (TDI) daha düşük bulunmuştur (2 µg/kg vücut ağırlığı/gün).

Preslenmiş yağlarda GE'lerin ve 3-MCPDE'lerin oluşumunu araştıran bir başka çalışmada ise tohum tipi ve kullanılan presleme makinesi (hidrolik yağ presi ve vidalı yağ presi) ile GE ve MCPD arasındaki ilişki incelenmiştir. Chen vd., (2021) tarafından yapılan bu çalışmada preslenmiş tohum yağlarında düşük seviyelerde GE ve 3-MCPDE (<0,2 µg/g) görülmüştür. Presleme öncesi yüksek sıcaklıkta tohum kavurma işleminin, yüksek DAG seviyelerinin bir sonucu olarak preslenmiş yağlarda gözlenen önemli miktarda GE ve 3-MCPDE'nin ana nedeni olduğu ortaya çıkmıştır.

Çizelge 3.2. Vidalı pres ve hidrolik pres yöntemleriyle hazırlanan çeşitli preslenmiş yağlarda glisidil esterlerin ve 3-MCPD esterlerin ortalama konsantrasyonları (Chen vd., 2021)

Yağ örneği	Glisidol eşdeğerleri (µg/g)		3-MCPD eşdeğerleri (µg/g)	
	Vida pres	Hidrolik pres	Vida pres	Hidrolik pres
Badem yağı	<LOQ	0,11	<LOQ	<LOQ
Siyah susam yağı	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Siyah soya fasulyesi	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,02	<LOQ	<LOQ
Kamelya yağı	<LOQ	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,02	<LOQ
Altın keten tohumu yağı	<LOQ	0.14	<LOQ	<LOQ
Keten tohumu yağı	<LOQ	0,07 ± 0,02	<LOQ	<LOQ
Fıstık yağı	0,05 ± 0,01	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Çam tohumu yağı	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Kabak çekirdeği yağı	0,07 ± 0,01	0.15	<LOQ	<LOQ
Soya yağı	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,02	<LOQ	<LOQ
Ayçiçek yağı	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Çay tohumu yağı	<LOQ	0,08 ± 0,04	0,02 ± 0,01	<LOQ
Ceviz yağı	<LOQ	0.12 ± 0.09	<LOQ	<LOQ
Beyaz susam yağı	<LOQ	0,08 ± 0,04	<LOQ	<LOQ

Almoselhy vd., (2021) yaptığı çalışmada ise Mısır yerel marketlerinden satın alınan bitkisel yemeklik yağlarda (palm, palm olein, sızma zeytin, mısır, ayçiçeği, soya fasulyesi, zeytin ve pirina) ve karışımlarında 3-monokloropropandiol (3-MCPD) mevcudiyeti ve potansiyel sağlık riskleri geniş çapta rapor edilmiştir. Çalışılan yağlar arasında 3-MCPD içeriğinin oluşumu ve varyasyonu, 93,1 µg/kg ile 5634,1 µg/kg arasında değişen farklı

seviyelerde rapor edilmiş, maksimum değer palm yağı (5634,1 µg/kg) ve sırasıyla hurma oleini (5576,8 µg/kg), mısır yağı (2447 µg/kg), ayçiçek yağı (1817,3 µg/kg), soya fasulyesi yağı (1486,1 µg/kg), pirina yağı (572,5 µg/kg), %5 ayçiçek yağı karışımı sızma zeytinyağı (210 µg/kg) ve sızma zeytinyağı (93,1 µg/kg). Hurma, hurma oleini, mısır, ayçiçeği ve soya fasulyesi yağları Komisyon Yönetmeliği (AB) 2020/1322 tarafından önerilen limitlerin dışında bulunurken, sızma zeytinyağı, pirina yağı ve %5 ayçiçek yağı ile sızma zeytinyağı karışımı, AB tarafından önerilen sınırlar içinde ve uyumlu olarak rapor edilmiştir. Ayrıca, 3-MCPD içeriği, hakiki sızma zeytinyağının orijinalliği ve kalitesi için iyi bir araç olarak kullanılabilir görüşünü bildirmiştir.

2.4.1.1 Palm Yağında 3-MCPD ve Glisidil Esterler

Palm yağının yüksek sıcaklıklarda ve depolama sırasında sağladığı yüksek stabilite, nötr koku ve tat gibi önemli duyuşsal özellikler ve kremşli doku gibi çeşitli faydaları nedeniyle gıda endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Norhaizan vd, 2013; Sampaio vd., 2017).

Palm yağı, diğler yağlara kıyasla 3-MCPD esterleri ve GE gibi kirleticiler maddelerin en yüksek konsantrasyonlarını gösteren yemeklik yağdır. Bunun nedeni, bitkinin endojen metabolizmasından kaynaklanan yüksek miktarda klorlu madde, yetiştirilmesi sırasında klorür tuzları içeren gübrelerin kullanılması ve rafinasyon işleminin ağartma aşamasında HCl ile aktifleştirilmiş killerin kullanılması sayılabilir (Santiago vd., 2021).

Karşulinová vd. (2007), dört işlenmemiş zeytinyağı, dokuz işlenmemiş tohum yağı, beş palm çekirdeği yağı ve dört palm yağı dahil on dokuz çeşit rafine bitkisel yağdaki 3-MCPD içeriğini incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek 3-MCPD içeriğinin palm yağı numunelerinde (2,82 mg/kg) ve en düşük miktarların işlenmemiş yağlarda (0,06-0,08 mg/kg) bulunduğu raporlanmıştır.

57 bitkisel yağ numunesinin 3-MCPD içeriği açısından incelendiği bir başka çalışmada ise ve yağ türüne bağılı olarak önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Örneğın, rafine palm yağı ve palm yağı bazlı yağların 12 örneğinden oluşan bir parti analiz edilmiş ve toplam 3-MCPD esterleri 2,16 ile 15,2 mg/kg arasında değışirken, rafine edilmiş palm çekirdeği yağı çok daha düşük (1,7 mg/kg) bir içeriğe sahip olduğu görülmüştür. Diğler bitkisel yağlarla karşılaştırıldığında mısır yağı, palm çekirdeği yağına benzer bir içeriğe sahiptir ve en düşük içerik kolza yağı (0,4 mg/kg) için belirlenmiştir (Weißhaar ve Perz, 2010).

Son yayınlarda, palm yağının rafine edilme sürecinde yüksek miktarda 3-MCPDE ve GE üretildiği sürekli olarak bildirilmektedir. Çizelge 3.3.'de farklı ülkelerdeki yerel ve lokal marketlerdeki palm yağı ürünlerinde kloropropanol oluşumuna ilişkin veriler sunulmaktadır. Farklı literatürlerdeki veriler incelendiğinde Almanya, yerel üreticilerde satılan ve deodorize aşamasında 250°C, 3 saat sürdürülen işlemlerde 3-MCPD ve GE seviyeleri sırasıyla 3,3 ve 4,4 mg/kg olarak çıkmakta, Amerika Birleşik Devletleri'nde satılan rafine palm yağı ürünlerindeki GE 30,2 mg/kg seviyelerine kadar yükselebilmektedir.

Çizelge 3.3. Palm yağı ürünlerinde kloropropanoller ve glisidil yağ asidi esterleri (Albuquerque vd., 2019)

Yağ Menşei	Örnekler	3-MCPDE (mg/kg)	GE (mg / kg)
Almanya, yerel üreticiler	Rafine palm yağı	2,16-15,2	0,32-6,3
	Palm çekirdeği yağı	1,7	0,5
	Deodorize palm yağı (210 ° C, 6 saat)	2,8	0,3
	Deodorize palm yağı (230 ° C, 6 saat)	2,7	0,8
	Deodorize palm yağı (250 ° C, 3 saat)	3,3	4,4
	Deodorize palm yağı (250 ° C, 6 saat)	3,3	2,9
Almanya, lokal marketler	Palm çekirdeği yağı	0,2-0,9	0,3-2,5
	Degumming ve ağartılmış palm yağı	1	<0,1
	Palm yağı	1,1-10	0,3-18
Malezya, marketler	Palm yağı	2,0	2,25
ABD, gıda üreticileri	Ham palm yağı	<LOQ	<LOQ
	Palm yağı	2,37-13,40	0,33-10,52

Çizelge 3.3. devamı

	Palm çekirdeği ağı	0,76-0,40	0,38-0,65
	Palm stearin	5,73	3,58
	Rafine palm yağ	-	30,2
Çin, marketler	Rafine palm yağı	1,5	-
Japonya, lokal satış	Palm, yarı katı	3,30-3,95	0,26-3,53
	Palm, katı	TED-9,23	TED-1,67
Tunus	Taze palm yağı	1,31	4,41
Avrupa	Palm yağı	4,54±0,2	0,73±0,05
	Isıtılmış palm yağı	4,01±0,05	2,29±0,09

TED: Tespit edilemeyen değer; LOQ: Tayin Limiti

Palm yağlarında kızartma işlemi ile 3-MCPD ve GE gelişimi de önemli bir konudur. Şirinyıldız (2019) yaptığı çalışmada farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen sığ kızartma işleminin, beş farklı yemeklik yağın (ayçiçek, mısır, fındık, natürel zeytinyağı, margarin) 3-MCPD ester, glisidil ester içerikleri ile yağ asidi bileşimleri üzerine etkisini araştırmıştır. Yemeklik yağlara 160°C, 180°C ve 200°C sıcaklıklarda 5,10 ve 15 dakika süreyle kızartma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde en yüksek 3-MCPD içeriği 180°C’de 5 dakika kızartma işlemine tabi tutulan margarinde (1,79 mg/kg) tespit edilmiştir. Margarin ile gerçekleştirilen tüm sürelerde tüm değerler diğer yemeklik yağların verilerin yüksek bulunmuştur. Margarin dışındaki diğer yemeklik yağlardaki en yüksek değer ise 0,64 mg/kg ile 200°C’de 15 dakika kızartılmış mısır yağında tespit edilmiştir. GE içerikleri incelendiğinde ise margarin en yüksek değer aralıklarına (0,54-0,73 mg/kg) sahiptir. Margarin dışındaki yemeklik yağlarda en yüksek seviye 160°C’de 15 dakika ve 200°C’de 5 ile 10 dakika kızartılan fındık yağında (0,14 mg/kg) görülmüştür.

2.4.1.2 Zeytinyağında 3-MCPD ve Glisidil Esterler

Dünya çapında ticareti yapılan bitkisel yağlar arasında zeytinyağı (*Olea europaea*) en eskilerden biridir ve Akdeniz diyetinde önemli bir rol oynar. Organoleptik özellikleri, yüksek

besin değeri, yüksek tekli doymamış yağ asitleri içeriği ve antioksidan özellikleri nedeniyle yaygın olarak tüketilmektedir (Van Durme ve Vandamme, 2016).

Zeytinyağı özellikle Akdeniz ülkeleri için çok önemli bir meyve yağıdır. Rafine zeytinyağı ve pirina yağı birçok ülkede büyük tüketim hacimlerine sahiptir. Rafine zeytinyağı, yüksek tekli doymamış yağ asidi içeriğinden dolayı oksidasyon reaksiyonlarına karşı yüksek sıcaklık dayanımı nedeniyle yemeklik yağ olarak kullanılmaktadır. Ayrıca birçok Avrupa ülkesinde rafine zeytinyağı sızma zeytinyağı/rafine zeytinyağı karışımı (20:80) olarak satılmakta ve bu yağlar restoranlarda salata yağı olarak kullanılmaktadır (Özdikicierler, Yemişçiüçlü ve Gümüskesen, 2016).

Sızma zeytinyağları zeytin meyvelerden sadece mekanik veya fiziksel yollarla elde edilir. İşlem, yüksek sıcaklıkların kullanılmasını gerektirmediğinden, rafine bir yağ ilavesiyle tağışış olmadıkça, bu ürünlerde MCPD ve GE varlığı beklenmemektedir. Sızma zeytinyağları, katma değeri yüksek ve nispeten daha az üretimi olan ürünlerdir, bu da bu ürünleri farklı türlerde tağışışe maruz bırakır. En yaygın olanı, daha düşük kaliteli bir zeytinyağı (lampante, rafine zeytinyağı ve prina zeytinyağı) veya ayçiçeği, fıstık yağı, soya fasulyesi, mısır, kolza tohumu, fındık gibi daha düşük maliyetli bir bitkisel yağın eklenmesidir (Kamikata vd., 2019).

Becalski, vd., (2015) Kanada'da satın alınan zeytinyağı örneklerini analiz etmiş ve 3-MCPDE için 0,58 ile 1,56 mg/kg, 2-MCPDE için 0,28-0,61 mg/kg ve GE için 0,29-0,93 mg/kg değerleri tespit edilmiştir.

Hung vd., (2017) 22 rafine zeytinyağı örneğini değerlendirmiş ve bu zeytinyağı örneklerindeki 3-MCPDE için minimum seviye 0,97 mg/kg olarak bulunurken en yüksek seviye 7,61 mg/kg olarak bildirilmektedir.

Kamikata vd., (2019) Brezilya'da pazarlanan zeytinyağı ürünlerindeki 3-MCPDE, 2-MCPDE ve GE seviyelerini belirlemek ve bunların zeytin için oluşturulan bazı kimlik ve kalite parametreleri ile olası korelasyonlarını değerlendirmişlerdir. Örnekler sızma zeytinyağı, zeytinyağı ve yağ karışımı olarak satılan ürünleri içermektedir. Sızma zeytinyağı olarak etiketlenen numunelerde, 3-MCPDE seviyeleri 0-1,16 mg/kg arasında, 2-MCPDE düzeyleri 0-0,58 mg/kg arasında ve GE seviyeleri ise 0-1,98 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Zeytinyağı olarak satılan numuneler için 3-MCPDE değerleri 0,28-3,77 mg/kg, 2-MCPDE için 0,17-1,91 mg/kg arasında ve GE için 0-1,88 mg/kg arasında değişen konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Yağ karışımı örneklerinde ise 3-MCPDE seviyeleri 0,18-0,61 mg/kg, 2-MCPDE seviyeleri 0-

0,25 mg/kg ve GE 0,31-1,84 mg/kg aralığında raporlanmıştır. Sızma zeytinyağının işlenmesi sırasında yüksek sıcaklıkların kullanılmasını gerektirmediğinden, bu esterlerin bu ürünlerde ölçülebilir seviyelerde olması beklenmemiş olup, bu da bir tür rafine yağ ilavesiyle karıştırıldığını düşündürmektedir.

2.4.2 Fırıncılık Ürünlerinde 3-MCPD ve Glisidil Esterler

Yapılan araştırmalar 3-MCPD'nin hidroklorik asit ile işleme tabi tutulmamış gıdalarda da bulunduğu gösterilmiştir. Araştırmacılar yerel pazarlarda araştırmalar yapmış ve hidrolize sebze proteini (HVP) ve soya sosu dışındaki çok çeşitli gıdaların 3-MCPD içerebileceğini bildirmişlerdir. Bu gıdalar yaygın olarak tüketilen ve yüksek sıcaklıklarda hazırlanan erişte, et, kek, ekmek ve bisküvileri içerir. 3-MCPD bu gıdalarda üretim ve termal işlemler sırasında doğal olarak bulunan veya örneğin fırınlamada olduğu gibi eklenen sodyum klorür ile açilgliserollerin etkisiyle oluşur. 3-MCPD'nin fırınlama işlemi sırasında lipaz ile enzimatik hidroliz gibi belirli işleme koşulları altında salındığı gösterilmiştir (Mogol vd., 2014).

Goh vd., (2019a) palm yağı ve palm yağı fraksiyonları ile farklı pişirme sıcaklıklarının 3-MCPD, 2-MCPD ve GE kek ürününün eldesindeki ilişkiyi incelemişlerdir. Pişirme için margarin (palm bazlı), palm yağı, yumuşak stearin palm yağı, orta sert palm yağı ve katı stearin palm yağı olmak üzere beş çeşit palm ve palm fraksiyonu yağ seçilmiştir. Kekler, farklı pişirme sıcaklıklarında (160, 180 ve 200°C) 20 dakika pişirilmesi ile elde edilmiştir. Araştırma sonucu elde edilen bulgular Çizelge 3.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. 160,180 ve 200°C pişirme işleminden önce ve sonra farklı katı ve sıvı yağlarla pişirilen ürünlerden elde edilen yağların ekstrakte edilen kısmının 3-, 2-MCPD ve GE içeriği (Goh vd., 2019a)

	Sıcaklık	Margarin	Yumuşak stearin	Katı stearin	Orta sert stearin	Palm yağı
3-MCPD esterleri, mg/kg	Çiğ	1,766 ± 0,099	2,504 ± 0,106	1,233 ± 0,087	1,303 ± 0,095	3,749 ± 0,435
	160	1,754 ± 0,054	2,287 ± 0,099	1,346 ± 0,336	1,226 ± 0,101	3,179 ± 0,055
	180	1,645 ± 0,086	2,106 ± 0,030	1,112 ± 0,082	1,397 ± 0,221	3,400 ± 0,115

Çizelge 3.4. devamı

	200	1,922 ± 0,312	1,956 ± 0,114	1,043 ± 0,023	1,129 ± 0,188	3,171 ± 0,158
2-MCPD esterleri, mg/kg	Çiğ	0,732 ± 0,063	1,359 ± 0,053	0,663 ± 0,033	0,744 ± 0,069	1,932 ± 0,137
	160	0,856 ± 0,200	1,585 ± 0,525	0,776 ± 0,078	0,689 ± 0,033	1,948 ± 0,137
	180	0,655 ± 0,086	1,461 ± 0,103	0,559 ± 0,118	0,876 ± 0,095	2,459 ± 0,269
	200	0,641 ± 0,195	1,530 ± 0,037	0,592 ± 0,127	0,846 ± 0,019	2,469 ± 0,427
GE, mg/kg	Çiğ	3,893 ± 0,062	2,969 ± 0,142	4,229 ± 0,299	4,076 ± 0,097	6,610 ± 0,539
	160	0,973 ± 0,047	0,935 ± 0,033	1,123 ± 0,055	1,229 ± 0,033	1,847 ± 0,059
	180	0,132 ± 0,023	0,573 ± 0,072	0,973 ± 0,112	1,263 ± 0,092	2,113 ± 0,139
	200	0,153 ± 0,079	0,136 ± 0,023	1,102 ± 0,046	1,220 ± 0,108	1,741 ± 0,381

Pişmiş keklerden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4.'de listelenmiştir. Verilerden incelenen örneklerde, palm yağında bulunan 3-MCPD ($3,749 \pm 0,435$ mg / kg), 2-MCPD esterleri ($1,932 \pm 0,137$ mg / kg) ve GE ($6,610 \pm 0,539$ mg / kg) içeriği en yüksek seviyededir. 2- ve 3-MCPD esterlerinin içeriği, orijinal ham numune ile karşılaştırıldığında, pişirme sıcaklığının 160°C 'den 180°C 'ye yükseltilmesinin 2- ve 3-MCPD içeriğini yükseltmediği bildirilmektedir. Pişirme sıcaklığı 200°C 'ye yükseltildiğinde, 3-MCPD ester içeriği palm yağı ve yumuşak stearin örneklerinde anlamlı olarak daha düşük sonuçlanmıştır ($p < 0.05$). Margarin numunesinde ise 3-MCPD esterde hafif bir artış gözlemlenmiştir. MCPD ester içeriği, farklı pişirme sıcaklıklarından anlamlı olarak etkilenmediği tespit edilmiştir. GE'nin ise sıcaklığın artmasına karşı aşırı derecede savunmasız olduğu ve pişirme sıcaklığının artmasıyla içeriğin sürekli olarak azaldığı görüldü. Bununla birlikte genel olarak kirletici maddelerin içeriği, katı yağlara kıyasla sıvı yağlarda daha yüksek görülmüştür. Ek olarak, 2- ve 3-MCPD ester

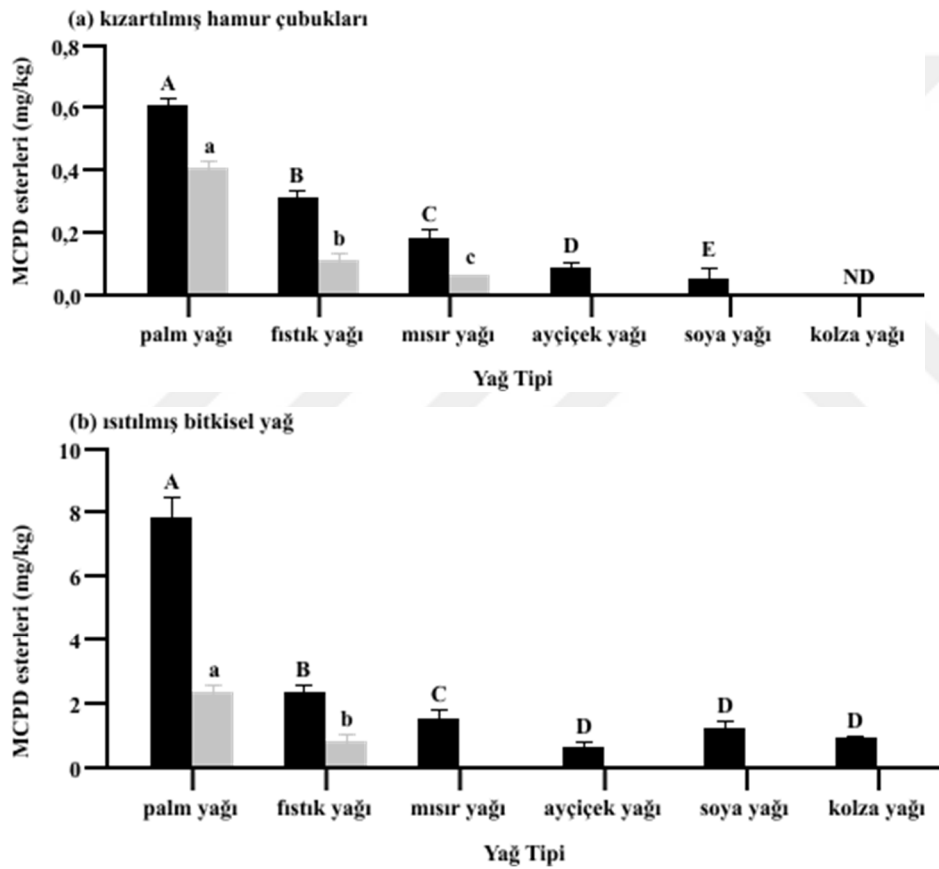
oluşumu, yağ bileşiminden, özellikle kısmi açığliserol içeriğinden etkilenebildiğini göstermiştir (Goh vd., 2019a).

Mogol vd., (2014) farklı yağlarda hazırlanan bisküvilerin zaman ve sıcaklığa bağlı olarak 3-MCPD, 2-MCPD ve bağlı-MCPD değerleri açısından incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre mısır yağı ile hazırlanan bisküvilerdeki serbest 3-MCPD içeriği 0,018-0,074 mg/kg iken 2-MCPD içeriği 0,002-0,008 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. Aynı şekilde artan pişirme süresi ile hem serbest 3-MCPD hem de 2-MCPD konsantrasyonlarının arttığı görülmüştür. 220°C'de pişirilen bisküvilerdeki 3-MCPD ve 2-MCPD konsantrasyonları, pişirme süresi 7 dakikadan 11 dakikaya çıkarıldığında sırasıyla 4,1 ve 3,7 kat artmıştır. Benzer sonuçlar artan pişirme sıcaklıkları için de görülmüştür. Artan pişirme sıcaklıkları bisküvilerin 3-MCPD ve 2-MCPD konsantrasyonlarında artışa yol açmıştır. Sıcaklık 200'den 220°C'ye yükseldikçe, 11 dakika pişirilen bisküvilerde 3-MCPD ve 2-MCPD konsantrasyonları sırasıyla 3,2 ve 2,6 kat artış göstermiştir. Bisküvi formülasyonunda farklı yağların 3-MCPD, 2-MCPD ve bağlı-MCPD oluşumu üzerindeki etkilerini belirlemek için mısır yağı dışında kanola, fındık, zeytin ve yer fıstığı gibi bir dizi farklı bitkisel yağlar da kullanılmıştır. Farklı yağlarla hazırlanan tüm bisküvilerin 3-MCPD içeriği ~0,06 mg/kg olarak tespit edilmiştir. İstatistiksel analiz, bu bisküvilerin 3-MCPD içerikleri arasında önemli bir fark olmadığını göstermiştir ($p < 0,05$). Bu çalışmada kullanılan rafine yağlar arasında rafine zeytinyağı ile hazırlanan bisküvinin 2-MCPD ve bağlı-MCPD konsantrasyonları sırasıyla 0,075 ve 0,717 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bulgularla birlikte 3-MCPD ve 2-MCPD oluşumunda proses parametrelerinin etkisi artan termal yük ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Termal işlem sırasında su ve buhar, TAG ve fosfolipidleri hidrolize ederek DAG, MAG, gliserol ile 3-MCPD ve 2-MCPD'nin öncüleri olarak işlev gören diğer ürünleri üreteceği kanısına varılmıştır. Sonuçlar gıda güvenliği açısından incelendiğinde, bisküvilerde pişirme sırasında oluşan 3-MCPD miktarlarının, Avrupa Komisyonu tarafından HVP ve soya sosu için belirlenen maksimum değeri (20 µg/kg) aştığını göstermiştir.

Stauff vd., (2020) yaptığı çalışmada Alman pazarındaki fırıncılık ürünlerinde serbest ve bağlı MCPD ve bağlı GE içeriğini ve oluşumunu değerlendirmektedir. Beklendiği gibi MCPDE sadece rafine bitkisel yağ ile üretilen ürünlerde ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek 3-MCPD içeriğine sahip gıda ürünleri sırasıyla pekmez (22,8 µg/kg), gevrek ekmek (14,1 µg/kg) ve gofret (10,0 µg/kg) olmuştur. GE seviyeleri için elde edilen rapora göre ise

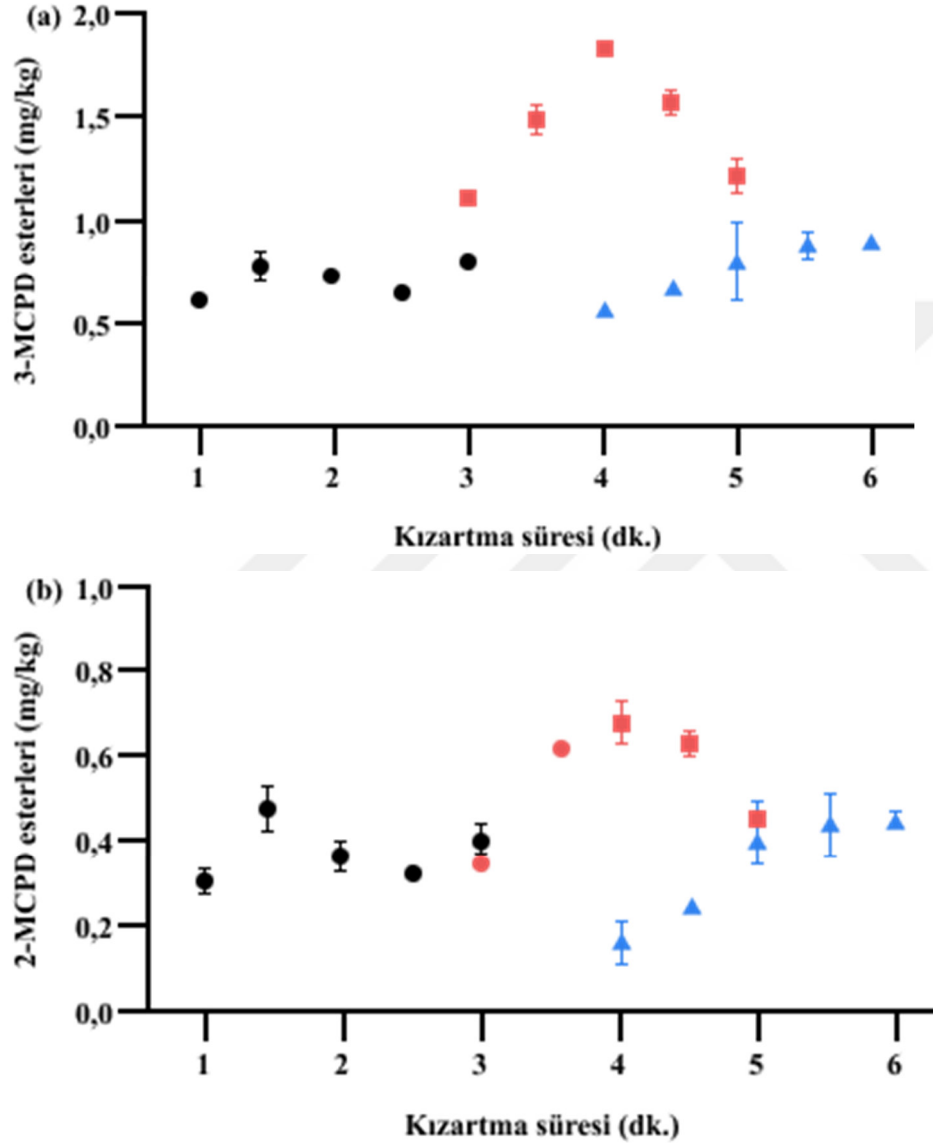
ortalaması 35,9 µg/kg olsa da bir kek örneğinde en yüksek seviye olan 127,8 µg/kg elde edilmiştir.

Yuan vd., (2022) yaptığı son çalışmada Asya mutfağına özgü kızartılmış hamur çubuklarının 2-monokloro-1,3-propandiol ve 3-monokloro-1,2-propandiol esterlerinin oluşumundaki farklı yağ ile kızartma sıcaklığı ve zaman kombinasyonunun ilişkisi araştırılmıştır. Kızartma işlemlerinde altı rafine edilmiş bitkisel yağ (soya yağı, kolza yağı, ayçiçek yağı, mısır yağı, fıstık yağı ve palm yağı) kullanılmıştır. Altı rafine bitkisel yağdaki MCPD esterlerinin ısıtılması ve hamur çubukları ile kızartılması ile elde edilen sonuçlar Şekil 3.4.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Yağ türlerinin (a) kızartılmış hamur çubuklarının, (b) 180 °C'de 4 dakika kızartma sırasında ısıtılmış bitkisel yağın MCPD ester içeriği üzerindeki etkileri (siyah renkli sonuçlar: 3-MCPD esterleri; gri renkli sonuçlar: 2-MCPD esterleri). ND: tespit edilemedi (<LOD). A-D: 3-MCPD esterleri üzerindeki nemli yağ türü farkı, büyük harflerle belirtilmiştir (P<0,05). a-c: 2-MCPD esterleri üzerindeki önemli yağ türü farkı, küçük harflerle belirtilmiştir (P<0,05) (Yuan vd., 2022)

Elde edilen sonuçlara göre yağ türlerinin kızartılmış hamur çubuklarındaki MCPD esterlerinin içeriğini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir ($P<0,05$). Palm yağındaki hamur çubuklarının 3-MCPD esterleri ve 2-MCPD esterleri sırasıyla 0,60 mg/kg ve 0,41 mg/kg değerlerine ulaşmıştır ve bu da 6 yağ içerisindeki en yüksek seviyedir. Kolza yağı ile kızartma işleminde ise hiçbir MCPD esteri tespit edilmemiştir.



Şekil 3.5. Derin yağda kızartılmış hamur çubuklarındaki (a) 3-MCPD esterlerinin, (b) 2-MCPD esterlerinin içeriğine sıcaklıkların etkisi (siyah daire: 220 °C; kırmızı kare: 200 °C; mavi üçgen: 180 °C) (Yuan vd., 2022)

Araştırmanın devamında hamur çubuklarının palm yağı ile 180 °C'de 4 ile 6 dakika, 200 °C'de 3 ile 5 dakika ve 220 °C'de 1 ile 3 dakika arasında kızartılması ile MCPD ester içerikleri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre 3-MCPD esterlerinin en yüksek içeriği 200 °C'de 4

dakika boyunca kızartılması ile elde edilmiş ve bu değer 1,87 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 2-MCPD esterleri için de en yüksek değer yine 200 °C'de 4 dakika boyunca kızartılması ile elde edilmiş ve bu değer 0,68 mg/kg tespit edilmiştir. Sıcaklık 180°C'den 200°C'ye yükseldiğinde, 3-MCPD esterleri 1,62 kat artmış, 2-MCPD esterlerinde ise 1,51 kat artış görülmüştür. Yazarlar MCPD esterlerindeki artışın pişirme sürecinde oluşum hızının bozunma oranını aşmasından kaynaklandığını bildirmiştir.

2.4.3 Bebek Mamalarında 3-MCPD ve Glisidil Esterler

Bebeklerin ve küçük çocukların (yeni yürümeye başlayan çocuklar) fiziksel, duygusal ve bilişsel gelişimi, temelde yeterli beslenmelerine ve farklı yiyeceklerin sunulma zamanına bağlıdır. Doğumdan sonraki ilk iki yıl boyunca bebeklerin ve küçük çocukların beslenme ihtiyaçları hızla değişir ve beslenme düzenleri anne sütü, bebek maması/devam formülleri gibi ürünlerden meyve suları, tahıl bazlı yiyecekler gibi daha karmaşık gıda ürünlerine kadar çeşitlilik gösterir. Sıvı yiyecekler ve katı yiyecekler (püre haline getirilmiş meyveler, sebzeler, yoğurt vb.) bu süre zarfında daha sonraki beslenme davranışlarını ve sağlığını etkileyebilecek beslenme alışkanlıkları oluşturur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), bebeklerin 6 aylıkken anne sütüne ek olarak tamamlayıcı gıdalar almaya başlamasını önermektedir (WHO, 2002).

EFSA, toz halindeki bebek formülünde maksimum MCPD seviyeyi 75 µg/kg (Temmuz 2019'da 50 µg/kg'a düşürülmüştür) GE için ise sıvı formülde maksimum seviye 10 µg/kg (Temmuz 2019'da 6 µg/kg düşmüştür) belirlenmiştir (EU, 2018)

Bebeklere (<1 yaş) ve yeni yürümeye başlayan çocuklara (1-3 yaş) yönelik mamalar, bebek mamaları ve devam mamaları, işlenmiş tahıl bazlı yiyecekler ve diğer bebek mamaları patojenleri (*Cronobacter sakazakii*, *Salmonella serovars*) gibi biyolojik tehlikelerden ve kimyasal tehlikeler arı olmalıdır. Bununla birlikte bebekler ve küçük çocuklara yönelik gıdalarda istenmemesine karşın nitrat, ağır metaller (kurşun, arsenik, kadmiyum, cıva, inorganik kalay), ftalatlar, esterler, PAH, pestisit kalıntıları, mikotoksinler, 3- ve 2-MCPD ve GE gibi çeşitli kimyasal tehlikeler de içerebilmektedir (Kirimker vd., 2020).

Gıda üreticileri palm yağını; bulunabilirliği, çok yönlülüğü ve diğer bitkisel yağlara kıyasla nispeten düşük maliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanmaktadır. Palm yağı ve türevleri, birçok tüketici ürünüde ortak bileşenler haline gelmiştir. Ticari bebek mamalarının da çoğu, yüksek beslenme profili sağlanması için rafine palm yağı ile güçlendirilmektedir (Sim vd., 2020).

MCPD ve GE maruz kalma ile ilişkili potansiyel riskler nedeniyle, bebek formülünde rafine bitkisel yağların kullanımına dair araştırmalar artmıştır. Bu rafine yağlar bebek mamasında birincil yağ kaynağı görevi gördüğü için, Almanya'daki Federal Risk Değerlendirme Enstitüsü (BfR), mama ile özel olarak beslenen bebeklerin önemli miktarlarda 3-MCPD ve GE maruz kaldığını ortaya koymuştur (Buhrke vd., 2011)

Çizelge 3.5. Bebek formülündeki 3-MCPD, 2-MCPD ve glisidil esterlerin ($\mu\text{g}/\text{kg}$) konsantrasyonları (Nguyen ve Fromberg, 2020)

Değerler (mg/kg)				
Bebek Maması Menşei	Yılı, örnekler	3-MCPD (aralık; ortalama)	2-MCPD (aralık; ortalama)	GE (aralık; ortalama)
Almanya	2013, toz	0,067-0,177; 0,109	0,024-0,085; 48,5	0,040-0,213;0,093
Amerika	2013, 2016 normalize sıvı form	0,003-0,119;0,013	;0,054	0,001-0,050;
Çekya	2006, toz	0,062-0,588;0,312(medyan)	-	-
Avrupa	2012-2013, toz	;0,108	;0,044	;0,087
Brezilya	2015, toz	TED-0,600;0,220	;0,150	TED-0,750;
Çin	2015 öncesi, toz	TED-0,316;0,185	TED-0,052; 0,041	-
Danimarka	2019, toz	0,0086-0,065; 0,036	0,0013-0,029; 0,015	0,0031-0,031; 0,0134
Danimarka	2019, sıvı	0,0037-0,0085; 0,0064	0,0015-0,0037; 0,0027	0,0006-0,0016;0,0012

TED: Tespit edilemeyen değer; LOQ: Tayin Limiti

Çizelge 3.6. 2012'den 2013'e kadar toplanan Kanada bebek maması örnekleri için anket sonuçları (Wenzl vd., 2015)

Bebek Maması Menşei	Yılı, örnekler	Değerler (mg/kg)		
		3-MCPD (aralık; ortalama)	2-MCPD (aralık; ortalama)	GE (aralık; ortalama)
Kanada	2012, beş konsantre numune	0,006-0,07; 0,0346	0,003-0,035; 0,0164	<LOQ-0,033; 0,0107
	2013, beş konsantre numune	<LOQ-0,073; 0,0358	0,002-0,032; 0,0148	<LOQ-0,016; 0,0078
	2012, on toz numune	<LOQ-0,089; 0,0464	<LOQ-0,047; 0,0215	<LOQ-0,070; 0,0217
	2013, on toz numune	<LOQ-0,080; 0,0355	<LOQ-0,029; 0,0137	<LOQ-0,040; 0,0156

Farklı çalışmalardaki farklı ülkelerden elde edilen bebek maması ürünlerinde MCPDE'ler ve GE'ler tespit edilmiştir (Çizelge 3.5 ve 3.6). Elde edilen sonuçlar EFSA tarafından yayınlanmış olan sınırlamalar ile karşılaştırıldığında toz numunelerin alındığı ülkelere Kanada (0,464 mg/kg ve 0,0355 mg/kg) ve Danimarka'nın ortalama değerleri (0,036) bu sınırın altında; Almanya (0,109 mg/kg), Çekya (0,312 mg/kg), Avrupa (0,108 mg/kg), Brezilya (0,220 mg/kg), Çin'in (0,185 mg/kg) ise ortalama değerleri bu seviyenin üstünde bulunduğu raporlanmıştır. Bu değerlendirme sıvı formlar için yapıldığında Kanada (0,346 mg/kg ve 0,358 mg/kg), Amerika (0,013 mg/kg) ve Danimarka'dan (0,0064) elde edilen numunelerin tamamının bu seviyenin üstünde olduğu görülmektedir. Danimarka'dan elde edilen numunelerdeki birçok ürünün bu seviyenin altında kalmıştır. Bunun nedeninin “son dönemde artan bilinçlenme ile yağ ve gıda endüstrisinin MCPD esterleri ve GE'ler dahil olmak üzere proses kirleticilerinin azaltılması üzerinde çalışıyor olması” olarak raporlanmıştır.

EFSA tarafından 2016 yılında yayınlanan bilimsel raporda, yalnızca mama alan bebeklerin bile 3-MCPD'ye (toplam serbest ve bağlı formlar) ve GE'lerden maruz kalma riskinin yüksek olduğu tahmin edilmiştir (EFSA CONTAM Panel, 2016). Ortalama tüketime

dayalı olarak 2017 yılında bebeklerin tahmini günlük maruziyeti 3-MCPD için 2,4 µg/kg canlı ağırlık ve GE için 1,9 µg/kg canlı ağırlık olarak tespit edilmiştir (EFSA CONTAM Panel, 2016).

Çizelge 3.7. Bebek mamalarında MCPDE'lerin ve GE'lerin günlük tahmini alımı (Nguyen ve Fromberg, 2020)

Bölge	Örnekleme yılı	Yaş grubu (ay)	2-MCPDE alımı (µg/kg vücut ağırlığı/gün)	3-MCPDE alımı (µg/kg vücut ağırlığı/gün)	GE alımı (µg/kg vücut ağırlığı/gün)
Avrupa	2012-2013	1-4	1	2,4	1,9
Amerika	2013-2016	0-1	-	10	2
		2-3	-	8	2
		5-6	-	7	2
Brezilya	2015	0-5	-	2,49	3,65
Danimarka	2019	0-1	0,3	0,75	0,49
		2-5	0,19	0,23	0,15

Çizelge 3.7.'de ortalama bebek vücut ağırlığı 0-1 ay için 4,2 kg ve 2-5 ay için 7,3 kg olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 0 ila 5 aylık çocuklar için tahmini 3-MCPDE maruziyeti incelendiğinde Danimarka (0,75 µg/kg ve 0,23 µg/kg) bebek mamalarından elde edilen sonuçlar Avrupa (2,4 µg/kg), ABD (9 µg/kg) ve Brezilya'daki (2,49 µg/kg) önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında en düşük seviyede olduğu görülür. Aynı zamanda esterlerin tüketildikten sonra %100'ünün serbest formlarına dönüştüğünü varsayılmıştır (EFSA CONTAM Panel, 2016). Danimarka verilerine göre 0-1 ay yaş grubu için 2-MCPDE'lerin günlük alımı 0,3 µg / kg vücut ağırlığı / gün olarak tespit edilmiştir. 2-5 aylık bebekler için ise bu değer 0,19 µg/kg vücut ağırlığı/gündür. Bununla birlikte, 0-1 aylık ve 2-5 aylık bebekler sırasıyla 0,75 ve 0,23 µg/kg vücut ağırlığı/gün 3-MCPDE'ye maruz kaldığı belirtilmiştir. Her iki yaş grubunda da tahmini 3-MCPDE maruziyet değerleri, EFSA tarafından yayınlanan 2µg/kg vücut ağırlığı/gün tolere edilebilir günlük alımdan (TDI) önemli ölçüde daha düşüktür (EFSA CONTAM Panel, 2018). Benzer şekilde, 0-1 aylık ve 2-5 aylık çocuklar için GE'lere maruz kalma sırasıyla 0,49 ve 0,15 µg/kg vücut ağırlığı/gün olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, diğer ülkelerde bildirilenlerden 5-10 kat arası daha düşük seviyedir. 3-MCPDE'nin en fazla

maruziyeti Amerika Birleşik Devletleri'nde 0-1 aylık bebekler için görülürken, GE maruziyeti en fazla Brezilya'da 0-5 aylık bebeklerde görülür. Bu çalışmaya göre Danimarka dışındaki tüm ülkelerdeki ve tüm yaş gruplarındaki maruziyet EFSA'nın belirtmiş olduğu 2 µg/kg vücut ağırlığı/gün sınırını aşmaktadır.

Hollanda Ulusal Halk Sağlığı Enstitüsü (RIVM), 2017 de yaptığı bir çalışmada, Hollanda'da diyetle 3-MCPD'ye maruz kalmanın yaş grupları açısından incelemesi yapmıştır. 2-6 yaş aralığındaki çocukların yaklaşık %18'inin 3-MCPD için TDI'yi aşan bir alım miktarına sahip olduğunu ortaya konulmuştur. Yedi yaşındaki çocuklar, en yüksek maruziyet değerine sahipken, bu yaş grubunun %35'i 2 µg/kg vücut ağırlığını aşan TDI'nın üzerinde bir düzeye sahip olduğu bildirilmektedir (Boon ve te Biesebeek, 2016).

Sadowska-Rociek vd., (2018), 2016-2017 yılları arasında Polonya'da satın alınan patates cipsi, mısır cipsi, kraker, yer fıstığı, granola, müsli, mısır gevreği, şekeriz, organik, glutensiz ve klasik bisküviler ile bebek bisküvilerinin içinde bulunduğu gıdalardaki 3-MCPDE'lerin varlığını göstermişlerdir. Polonya bebek bisküvilerindeki 3-MCPD değeri 88 ile 443 µg/kg arasında değişen düzeyde olduğu tespit edilmiştir.

Nguyen ve Fromberg, (2020), yaptığı çalışmaya göre 3-MCPD ve GE'lerin bebek ve küçük çocuk gıdalarındaki kontaminasyon derecelerini sıralamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre tahıl bazlı püre ≈ sıvı formül < tahıl bazlı püre tozu ≈ bebek pufları < toz formül < bebek bisküvileri olarak tespit edilmiştir.

Beekman vd. (2021) 2019 yılında Alman süpermarketlerinden satın alınan 45 bebek maması ürünündeki 3-MCPD ve glisidil ester içeriğinin analiz etmiştir. Almanya'da 8 farklı üreticinin ürettiği 6 ay ve üzeri, 10 ay ve üzeri, 1 yaş ve üzeri, 2 yaş ve üzeri yeni doğan bebek ürünlerini kapsayan 45 adet toz bebek maması numunesi Almanya'daki süpermarketlerden satın alınmıştır. Bu formüllerin yağ içeriği yaklaşık %16 ile %31 arasında değişiklik göstermiş ve rafine palm, kolza tohumu, ayçiçeği, hindistancevizi, soya fasulyesi, balık ve/veya Mortierella alpina (M. alpina) yağlarından oluşmaktadır. Elde edilen sonuçlar 2015 yılında yapılan bebek formülleri ile karşılaştırılmıştır. 2019 veri seti ile 2015 yılında satın alınan Alman formülleri için toplanan oluşum verilerinin karşılaştırılması, ortalama bağlı 3-MCPD ve glisidol konsantrasyonlarının düştüğünü göstermektedir (sırasıyla 0,094'ten 0,054 µg g⁻¹ ve 0,010'dan 0,006 µg g⁻¹e). Beekman vd., bunun sebebi olarak bebek formüllerindeki kirletici

konsantrasyonlarını azaltmak için firmaların ek/geliştirilmiş azaltma önlemlerinin 4 yıllık süre boyunca uygulandığını düşündüklerini rapor etmiştir.

Cui vd., (2021) Çinli bebek ve 0-3 yaş arası küçük çocuklarda tüketime sunulan bebek formüllerindeki 3- ve 2-MCPD esterleri için bir diyet maruziyet değerlendirmesi yapmıştır. Bu çalışmada, 2015 ve 2017 yılları arasında Çin'de satılan 874 bebek formülündeki 3- ve 2-MCPD esterleri analiz edilmiştir. Tüm bu bebek formülleri, paket etiketlemesine göre üç yaş aşamasına bölünmüştür (0-6 aylık bebekler için birinci aşama, 6-12 aylık bebekler için ikinci aşama, 13-36 aylık bebekler için üçüncü aşama). Üç aşama arasında formüllerdeki 3-MCPD esterlerinin ortalama konsantrasyonları sırasıyla 0,081 mg/kg, 0,061 mg/kg ve 0,068 mg/kg olarak rapor edilmiştir. Değerlendirme sonuçlarına göre bebeklerin ve küçük çocukların mama tüketiminden orta düzeyde 3-MCPD esterlerine maruz kalmalarının beklendiğini göstermiştir. Çinli bebeklerin ve küçük çocukların çoğunluğu için 3-MCPD esterlerinin maruz kalma seviyesi 2 µg/kg vücut ağırlığı/gün TDI'yi geçmemesine rağmen, küçük grupların sağlık kılavuz değerini aşan günlük alım değerleri düşünülmektedir. Maruziyet değerlendirmesi için yalnızca bebek formülleri dikkate alınmaktadır ancak bebeklerin büyük bir kısmı karma beslenmektedir; özellikle yeni yürümeye başlayan çocuklar, 3-MCPD esterleri de içerebilen tamamlayıcı gıdalar tüketmektedirler. Bu nedenle genel maruziyet tahmini, sunulan sonuçlardan daha yüksek olacaktır.

2.4.4 Diğer Gıda Ürünlerindeki 3-MCPD ve Glisidil Esterler

Literatürde, farklı gıda ürünlerindeki 3-MCPD esterlerinin seviyelerini bildiren bir dizi çalışma yayınlanmıştır. Çizelge 3.8, literatürde yakın zamanda bildirilen gıdalarda ve gıda bileşenlerinde 3-MCPD, 2-MCPD ve GE konsantrasyonlarını göstermektedir. Katı ve sıvı yağlar ile bebek maması sonraki başlıklarda ayrıntılı olarak anlatıldığından tabloya dahil edilmemiştir.

Çizelge 3.8. Gıdalarda ve gıda bileşenlerinde 3-MCPD, 2-MCPD ve GE'nin görülme seviyeleri (Arisseto vd., 2018)

Gıda	N	3-MCPDE (µg / kg)		2-MCPDE (µg / kg)		GE (µg / kg)	
		Ort.	Değer Aralığı	Ort.	Değer Aralığı	Ort.	Değer Aralığı
Et aroması	6	256,3	30,6-501,7	RE	RE	RE	RE
Patates cipsi	5	431,4	<LOQ-604	RE	RE	1,9	TED-9,5
Mısır gevreği	4	195	45-267	RE	RE	TED	-
Kraker	5	449,4	112-748	RE	RE	TED	-
Yer fıstığı	3	475,3	251-753	RE	RE	TED	-
Granola	3	375	206-513	RE	RE	9,16	TED-28,8
Müsli	3	353,6	86-585	RE	RE	TED	-
Şekersiz bisküviler	5	599,2	133-1501	RE	RE	TED	-
Organik bisküviler	5	237	59-495	RE	RE	TED	-
Glütensiz bisküviler	4	326,3	91-571	RE	RE	TED	-
Bebek bisküvileri	6	283,5	88-443	RE	RE	TED	-
Klasik bisküviler	5	590	363-870	RE	RE	TED	-
Sandviç ekmekleri ve ekmekler	75	29	23-36	14	9,18-19	8	7,8-8,3
Kahvaltılık tahıllar	66	26	19-33	15	10-20	17	16-18
Kahve ikameleri (çözünür)	6	188	44-398	-	-	-	-
Çözünür kahve	10	17	<LOQ-29	-	-	-	-

Çizelge 3.8. devamı

Kavrulmuş ve çekilmiş kahve	10	14	<LOQ-34	-	-	-	-
Soya	≥5	200	<100-500	-	-	300	-

N: Örnek sayısı; RE: Çalışmada rapor edilmedi; TED: Tespit edilemeyen değer; LOQ: Tayin Limiti

Elde edilen sonuçlara göre en yüksek 3-MCPD değer aralığı ve ortalaması şeker içermeyen bisküvilerde görülmüştür. Bu değerler sırasıyla 133-1501 ve 599,2 µg/kg'dır. Çoğu gıda ürünü için 2-MCPD ve GE düzeyleri rapor edilmemiştir.

Son araştırmalar bağlı 3-MCPD'nin, salamura zeytin, kavrulmuş ve yeşil kahve, gevrek ekmek, kraker, patates cipsi ve patates kızartması, salam (ve türevleri; jambon, fûme ve salamura), balık ve bazı peynirler gibi çeşitli gıda maddelerinde bulunduğunu da göstermektedir (Hamlet vd., 2011). Diğer gıda ürünleri için yapılan diğer çalışmalarda ise Samaras vd., (2016) waffle örneklerinde 250 µg/kg 3-MCPD tespit edilirken, Becalski vd., (2016) tarafından yapılan çalışma ise çerezlerdeki 3-MCPD seviyeleri 29 – 470 ng/g aralığında tespit edilmiştir. Bu çalışmalar ek olarak kahve kremaları, sprey kremalar ve et suyu bulyonlarda da sırasıyla 130–730, 50–730 ve 380–670 µg/kg aralıklarında sonuçlar elde edilmiştir (Karsulinová et al., 2007).

Balık ve balık ürünlerindeki kirleticilere ilişkin sınırlı veriler yayınlanmıştır. Ostermeyer vd., (2021) yaptığı çalışmada Alman pazarındaki balıkçılık ürünlerindeki serbest ve bağlı MCPD ve glisidil esterler incelenmiştir. 258 ticari numunenin incelendiği çalışmada, panelenmiş, önceden kızartılmış ve dondurulmuş balık ürünleri (örneğin, balık parmakları), derin yağda kızartılmış ve salamura balıklar, konserve ve tütülenmiş balıkların üretimi için, (ön)kızartma, pastörize etme ve tütüleme gibi termal işlemler uygulanmış ürünler seçilmiştir.

Çizelge 3.9. Almanya yerel pazarlarında satılan tütülenmiş ve ısıtılmış işlem görmüş balık ürünlerindeki MCPD ve glisidil esterler ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (Ostermeyer vd., 2021)

Ürün	n	3-MCPD-E ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Ortalama \pm Std (Min-Maks)	2-MCPD-E ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Ortalama \pm Std (Min-Maks)	G-E ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Ortalama \pm Std (Min-Maks)
Kızartılmamış				
Balık kroket	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Balık köftesi	2	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ekmekli balık filetosu	5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Önceden kızartılmış				
Balık kroket	22	262 \pm 179 (<LOQ-683)	115 \pm 107 (<LOQ-490)	17 \pm 14 (<LOQ-60)
Ekmekli balık filetosu	14	175 \pm 201 (20-792)	76 \pm 101 (<LOQ-369)	15 \pm 12 (<LOQ-49)
Ekmekli kalamar halkaları	4	266 \pm 203 (<LOQ-476)	59 \pm 57 (<LOQ-141)	<LOQ
Kızarmış				
Balık köftesi	4	33 \pm 16 (<LOQ-45)	<LOQ	36 \pm 42 (<LOQ-97)

Aritmetik ortalama (ortalama) \pm standart sapma; minimum (min); maksimum (maks); MCPD-E ve G-E için kantifikasyon limiti (LOQ) < 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$; örnek sayısı (n)

Almanya pazarında analiz edilen 2- ve 3-MCPD-E ve GE miktarları Çizelge 3.9'da özetlenmiştir. Önceki çalışmalarda kızarmış balık ürünlerindeki bağlı MCPD miktarları ile (3-MCPD-E aralığı: <LOQ-808 $\mu\text{g}/\text{kg}$) bu araştırmadaki kızartılmış balık örneklerindeki miktarlar arasında (3-MCPD-E aralığı: < LOQ-792 $\mu\text{g}/\text{kg}$) önemli ölçüde fark bulunmamıştır. Bir örnek dışında, tüm önceden kızartılmış balık parçalarında/çubuklarda, hem 3-MCPD-E hem de 2-MCPD-E miktarları sırasıyla < LOQ ile 683 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve < LOQ ile 490 $\mu\text{g}/\text{kg}$ arasında değişen sonuçlar elde edilmiştir. 3-MCPD-E miktarları, 2-MCPD-E miktarlarından ortalama olarak 2,6 kat daha fazla, GE ise bu örnekler için ölçülebilir seviyelerin altında (bir balık kroket örneği; 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ haricinde) seviyesinde bulunmaktadır. 70 kg vücut ağırlığına sahip bir yetişkin için tolere edilebilir günlük alım miktarı 140 μg 'dir. En fazla kontamine ürünlerden 150 gr (yaklaşık

680 µg 3-MCPD-E/kg) tüketilse dahi TDI değeri aşılmayacaktır. Bununla birlikte, balık parmakları genellikle çocuklar tarafından tüketilmektedir. Test edilen ürünlerin yarısından fazlasının (n=2) 3-MCPD-E miktarları 200 ug/kg'dan fazla bulunmaktadır. Bu durumda, beş balık parmağı (150 g) tüketen bir çocuk için (30 kg), tolere edilebilir günlük miktarın %50'sinden fazlasını tüketmiş olacaktır (Ostermeyer vd., 2021).

Balık nuggetların derin kızartılması sırasında MCPD ve glisidolün yağ asidi esterlerinin değişimi ve bunların toplam polar bileşiklerle korelasyonlarının incelediği bir başka çalışmada ise 3-MCPD esterleri ilk 12 saatte önemli ölçüde artış göstermiş kızartma işleminin devamında ise azalmış, 2-MCPD esterleri ise 24 saatte maksimum seviyeye yükselmiş (0,69-0,81 mg/kg ve kızartma işleminin devamında ise azalmıştır. GE'ler ise kızartma süresi ile birlikte azalmış ve tüm kızartma yağlarında 36 saat sonra yaklaşık 0,05 mg/kg seviyelerine kadar düştüğü rapor edilmiştir (Xu vd., 2020).

Jang ve Koh (2020) tarafından yapılan ve Kore pazarından toplanan soya sosları için 3-MCPD belirlenmiş ve soya sosu tüketimi yoluyla günlük 3-MCPD alımı rapor edilmiştir. 2017 yılında pazar payına göre 31 numune seçilmiştir. 3-MCPD miktarı tespit edilemeyen değerler ile 54,97 µg/kg arasında değişmekte olup, ortalama değer 11,62 µg/kg'dır. Analiz edilen örneklerin %23'üne tekabül eden yedi soya sosu, Kore Gıda ve İlaç Güvenliği Bakanlığı tarafından belirlenen maksimum sınır olan 20 µg/kg'ı aştığı bulunmuştur. 3-MCPD'nin günlük alımı, ortalama tüketiciler için sırasıyla 1,22 ng/kg vücut ağırlığı ve yüksek tüketiciler için, 47 ng/kg olarak tahmin edilmiştir. Ortalama tüketiciler için maruziyet, geçici maksimum tolere edilebilir günlük alımın (4 µg/kg vücut ağırlığı) %0,03-0,11'i kadar rapor edilmiştir.

Zhang vd., (2020) tarafından yapılan Zhejiang pazarındaki bitkisel yağlar ve ilgili ürünlerdeki 3- ve 2-monokloropropandiol (MCPD) esterlerinin oluşumu ve risk değerlendirmesi çalışmasında, 2016-2018 yılları arasında Zhejiang pazarından 486 gıda numunesi toplanmış 3- ve 2-MCPD esterleri analiz edilmiştir. Gıdalardaki 3-MCPD esterlerinin seviyeleri tespit edilmeyen ile 8,3 mg/kg arasında değişmekte olup, en yüksek ortalama seviyeler 0,76 mg/kg seviyeleri ile bitkisel yağlarda bulunmuştur. 2-MCPD esterleri, tespit edilmeyen ile 4,0 mg/kg arasında değişmiştir ve en yüksek ortalama seviyeler, 0,4 mg/kg içeren hazır eriştelelerde bulunmuştur. 3-MCPD'nin diyet alımı günde 0,62 ug/kg canlı ağırlık (ortalama) ve günde 2,29 g/kg vücut ağırlığı 2-MCPD ester alımları günde 0,26 ug/kg vücut ağırlığı (ortalama) ve günde 0,87 ug/kg vücut ağırlığı olarak rapor edilmiştir. Bitkisel yağlar diyetle alınan 3- ve 2-MCPD esterlerinin ana besin kaynağı olarak bulunmuştur. Bu bulgular,

3-MCPD esterlerinin diyet maruziyet seviyelerinin tolere edilebilir günlük alımla karşılaştırıldığında, 4-17 yaş arasındaki yüksek tüketicilerde sağlık için potansiyel bir risk oluşturabileceğini düşündürmektedir.

2.5 Türkiye Pazarında 3-MCPD İçeren Gıda Ürünleri

Şirinyıldız vd., (2014) yaptığı çalışmada Türkiye piyasasında satışa sunulan 27 adet bitkisel yağlardan mısır, kanola, ayçiçek ve fındık yağı ile birlikte margarinleri 3-MCPD ester içerikleri DGF C VI 18 (10) ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.10'da gösterilmektedir.

Çizelge 3.10. Türkiye yerel pazarlarında satılan bitkisel yağlarda ve margarinde bulunan 3-MCPD ester miktarı (mg/kg) (Şirinyıldız, 2014)

Yağ Örnekleri	3-MCPD Esterleri Aralığı (mg/kg)
Mısır (n=5)	0,51-2,49
Ayçiçek (n=3)	0,12-0,79
Fındık (n=3)	0,24-0,45
Kanola (n=2)	0,42-0,95
Margarin (n=14)	0,57-4,54

Yapılan analizde bitkisel yağlarda görülen en yüksek değer mısır yağında (2,49 mg/kg) görülmüş, bunu sırasıyla kanola yağı (0,95 mg/kg), ayçiçek yağı (0,79 mg/kg) ve fındık yağı (0,45 mg/kg) takip etmiştir. Genel olarak bütün örnekler incelendiğinde ise en yüksek değer 4,54 mg/kg değeri ile margarinde olduğu bildirilmektedir.

Çalışmada elde edilen bu değerler bölüm 3.4.1'de incelediğimiz değerler ile kıyaslanmıştır. Weißhaar (2011) Alman pazarlarında farklı markalara ait rafine mısır yağlarında ortalama 3-MCPD ester içeriğinin 1,7 mg/kg olarak bildirmiştir ve bu değer Türkiye pazarından elde edilen 4 mısır yağı örneğiyle uyum göstermiştir. Ayçiçek yağı için yapılan karşılaştırmada Raznim vd., (2012) ve Kuhlmann'ın (2011) sonuçlarıyla sırasıyla 0,6 mg/kg 0,1-2,1 mg/kg benzerlik gösterse de Zelinkova vd., (2006) yaptığı çalışmaya göre (<0,300 mg/kg ve <0,100 mg/kg) yüksek bulunduğu rapor edilmiştir. Benzer şekilde kanola yağı için elde edilen değerler bu araştırmacılar ile kıyaslandığında (0,1-1,0 mg/kg) uyum göstermektedir.

Fındık yağı ile elde edilen sonuç aralıkları (0,24-0,45 mg/kg) ise literatürdeki araştırmalar ile karşılaştırıldığında Zelinkova ve ark. (2006) yaptığı çalışma ile (<100 ug/kg) yakın sonuçlar vermektedir. Son olarak margarin sonuçlarına bakıldığında (0,57-4,54 mg/kg) ise Jedrkiewicz vd., nin (2016), Polonya pazarında bulunan margarinlerin lipid fraksiyonlarının bağlı 3-MCPD içeriğinin bulgularından (1,3-7,3 mg/kg) daha düşük olarak tespit edilmiştir. Literatürdeki bulgular, örneğin Alman pazarlarından alınan 200 margarin örneğinin 224 µg/kg içerdiğini belirten Weißhaar (2011) ve Alman Federal Gıda ve Tarım Bakanlığı tarafından bildirilen margarinlerin (0,4-4,5 mg/kg) sonuçlarıyla da uyum gösterdiği belirtilmiştir. Margarinin diğer bitkisel yağlara kıyasla bu kadar yüksek sonuç vermesinin nedenleri ise palm yağı içermesi veya margarin formülasyonlarında 3-MCPD esterlerinin oluşumunu kolaylaştırabilen tuzun varlığı ile oluşabileceğine bağlanmıştır.

Yakın tarihli bir çalışmaya baktığımız zaman ise Gündüz (2020), Türkiye'deki yerel marketlerden temin edilen 8 çeşit yağ olmak üzere toplamda 46 adet farklı markada 3-MCPD ve GE miktarları belirlenmiştir. Bu yağlar, 7 farklı marka ayçiçeği yağı, 6 farklı marka mısır yağı, 4 farklı marka balık yağı kapsül, 7 farklı marka natürel sızma zeytinyağı, 4 farklı marka fındık yağı, 7 farklı marka riviera zeytinyağı, 6 farklı marka margarin, 3 farklı marka şortening ve 2 farklı marka yer fıstığı yağıdır. Çalışmada bildirilen sonuçlar Çizelge 3.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.11. Örnek gruplarında belirlenen 3-MCPD ve glisidil esteri miktarları (Gündüz, 2020)

Örnek	3-MCPD	Glisidil (mg/kg)
Ayçiçek yağları	0,02-0,44	0,06-2,42
Balık yağları	0,00-0,11	0,00-0,69
Fındık yağları	0,06-2,12	0,54-2,63
Margarin ve şorteningler	0,12-1,17	0,41-6,46
Mısır yağları	0,05-0,37	0,06-0,95
Natürel sızma zeytinyağları	0,00	0,00
Riviera zeytinyağları	0,16-1,69	0,19-3,53
Yerfıstığı yağları	0,11-0,90	0,45-1,47

Rapor edilen sonuçlara göre natürel sızma zeytinyağı ve 1 adet kapsül balık yağı dışındaki örneklerde 3-MCPD 0,02- 2,12 mg/kg aralığında ve GE ise 0,06-6,46 mg/kg aralığında tespit edilmiştir.

Karabulut (2015), tarafından yapılan rafinasyon kademelerinin 3-MCPD ve glisidol esterleri üzerine etkisini incelediği çalışmasında riskli ürün grubu olarak değerlendirilen meyve yağları (zeytinyağı, palm olein ve palm stearin yağı) ve tohum yağlarını (mısırözü ve ayçiçek yağı) incelemiştir. Çalışmada 23 adet palm yağı, 38 adet zeytinyağı ve 8 adet tohum yağı olmak üzere toplam 69 örnekteki 3-MCPD ve glisidol esterleri miktarları araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre 3-MCPD ve glisidol esterlerinin rafine zeytinyağlarında 0,24-18,48 mg/kg aralığında, palm yağlarında 1,42-4,29 mg/kg aralığında, rafine ayçiçek yağında 1,7 mg/kg, rafine mısır yağında ise 1,4 mg/kg olduğu bulgulanmaktadır. Bu çalışmada rafine palm yağı, ayçiçek yağı, zeytinyağları ve mısırözü yağlarında elde edilen sonuçlar daha önce yapılmış çalışmaları desteklemektedir.

Sungur ve Azak (2019) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise Türkiye pazarındaki unlu mamullerden kek, bisküvi, çikolata, waffle ve kurabiyeler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Unlu mamullerden elde edilen 3-MCPD esterleri ve glisidil esterlerinin düzeyleri (N=3) (Sungur ve Azak, 2019)

Gıda Örnekleri	3-MCPD esterleri (mg/kg)	GE (mg/kg)
Kek	0,50±0,01	0,10±0,001
Bisküvi	0,60±0,01	8,80±0,05
Çikolata	0,20±0,001	TED
Waffle	0,20±0,001	0,10±0,001
Kurabiye	0,06±0,001	0,07±0,001

TED: Tespit edilemeyen değer

Çalışmada elde edilen sonuçlar 3.1.2. bölümündeki çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Buna göre Mogol vd., (2014) yaptığı çalışmada elde edilen 0,018-0,074 mg/kg değerine kıyasla çok yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yine bulgular Becalski vd., (2015) tarafından yapılan çalışmadaki kraker sonuçları ile karşılaştırılmış ve 3-MCPD ve GE sırasıyla 29–470 ng/g ve

17-339 ng/g aralığına kıyasla minimum değerlere yakın olduğu belirtilmiştir. Aynı şekilde waffle örneklerinin de Samaras vd., (2016) tarafından yapılan çalışmadaki 250 µg/kg değerine yakın olduğu belirtilmiştir.

Önal (2016) yaptığı çalışmada, piyasada bulunan farklı markalara ait patates cipslerinde meydana gelen 3-MCPD esterlerinin miktarlarını belirlemiştir. Bu amaçla piyasadaki yerel marketlerden temin edilmiş farklı markalara ait patates cipsleri kullanılmıştır. Alınan örneklerde toplam 3-MCPD esterleri ve GE miktarı; German Society for Fat Science (DGF) C VI 18(10) standart yöntemi kullanılarak, gaz kromatografi kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir (Çizelge 3.13.).

Çizelge 3.13. Farklı firmalara ait farklı markalar altında satışa sunulan patates cipslerindeki toplam 3-MCPD ve GE miktarları (mg/kg) (Önal, 2016)

Örnek Firma Kodu	3-MCPD Aralık Değeri (mg/kg)	Glisidil Esteri Aralık Değeri (mg/kg)
A1 (n=6)	TED-1,88	0,36-4,18
A2 (n=6)	TED-2,75	0,47-4,31
B1 (n=3)	2,16-2,97	TED-0,52
B2 (n=3)	TED-2,21	0,16-6,01
C1 (n=2)	0,66-0,99	0,68-5,37
C2 (n=2)	0,52-0,80	3,20-3,58
D1 (n=1)	2,99	0,86
D2 (n=1)	0,99	3,66

n: Örnek sayısı; TED: Tespit edilemeyen değer

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre markalar arasında istatistiksel farklılıklar bulunamamış ($P>0,05$), 70 kg ağırlığındaki bir bireyin 2 µg 3-MCPD/kg vücut ağırlığı limitine ulaşması için tüketebileceği maksimum patates cipsi miktarı 1. örneklemelerin en düşük düzeyleri dikkate alındığında A markası için 12, B, C, D markaları için 2 olarak tespit edilmiştir. 2. örneklemelerin en düşük düzeyleri dikkate alındığında ise 14 paket sayısı sonucuna ulaşılmıştır.

Döner kebabının pişirme sürecinde kalite özellikleri, lipid oksidasyon parametreleri ve 3-MCPD içeriğinin incelediği bir başka çalışmada ise tavuk döner kebabı üretimi sırasında uygulanan ısı işlem nedeniyle lipid fraksiyonundaki değişimler araştırılmıştır. Döner kebabı numunelerinden pişirme sırasında ekstrakte edilen lipid fraksiyonunun oksidasyon seviyelerini belirlemek için renk, konjuge dien, K-232, K-270, peroksit değeri, tiyobarbitürik asit değeri, serbest yağ asitleri içeriği, polimer trigliserit içeriği, serbest ve estere bağlı 3-monokloropropan-1,2-diol seviyeleri belirlenmiştir. Çiğ örneklerin lipid fraksiyonlarında ester MCPD miktarları 13.35-84.95 µg/kg değerleri arasında, pişmiş örneklerin lipid fraksiyonlarında ise 33.07-311.97 µg/kg değerleri arasında değişim göstermiştir. Çiğ örneklerin lipid fraksiyonlarındaki ester 3-MCPD miktarları pişmiş örneklere göre daha düşük bulunmuştur. Döner kebabı örneklerinin nem içeriği pişirme ile azaldıkça lipid miktarları artış göstermiştir. Pişirme işlemi ile ester 3-MCPD miktarı arttıkça serbest 3-MCPD seviyeleri ise azalma göstermiştir. Pişirme işlemi düşük sıcaklıklarda yapıldığından, serbest ve estere bağlı 3-MCPD ve lipid oksidasyon ürünlerinin miktarları düşük rapor edilmiştir (Gulen vd., 2020)

2.6 3-MCPD ve Glisidil Esterleriyle İlgili Yasal Düzenlemeler

2001 yılında, Bilimsel Gıda Komitesine (SCF) danıştıktan sonra, Avrupa Toplulukları Komisyonu 3-MCPD için maksimum seviyeleri belirledi. SCF'nin önceki raporlarında, 3-MCPD, asit hidrolizi ile hidrolize bitkisel proteinde gıda işleme boyunca üretilen potansiyel bir genotoksik kanserojen olarak kabul edilmişti. 466/2001 sayılı Komisyon Yönetmeliği (EC) yürürlüğe girmeden önce, bazı üye devletler soya soslarında yüksek seviyelerde 3-MCPD rapor etmişlerdir. Bu nedenle, hidrolize sebze proteini ve soya sosunda bulunan 3-MCPD için 0,02 mg/kg'lık maksimum seviye belirlenmiştir. Bu maksimum seviyenin kuru maddede maksimum 0,05 mg/kg seviyesine karşılık gelen %40 kuru madde içeren sıvı ürün için verildiği dikkate alınmalıdır. Bu nedenle, değerin ürünlerin kuru madde içeriğine göre ayarlanması gerekmektedir (EC, 2001). 2001 yılında, SCF 2 µg/kg vücut ağırlığı olarak TDI belirlemiş ve 3-MCPD'nin insanlar için genotoksik olmayan bir kanserojen olduğu sonucuna varmıştır (SCF, 2001).

Gıda maddelerindeki belirli kirletici maddelerin maksimum seviyelerini belirleyen 466/2001 sayılı Komisyon Yönetmeliği (EC) 1881/2006 sayılı Komisyon Yönetmeliği ile değiştirilmiş ve 3-MCPD diyet alımına katkı sağlayan ana ürünlerin soya sosu ve soya sosu bazlı ürünler olduğu vurgulanmıştır. Bununla birlikte, yüksek miktarlarda tüketildiği takdirde ekmek ve erişte gibi diğer potansiyel gıda kaynakları da bir endişe olduğu belirtilmiştir. Bu

nedenle, 1881/2006 sayılı Komisyon Yönetmeliği (EC), hidrolize sebze proteini ve soya sosunda 3-MCPD oluşumu için belirlenen maksimum değerleri korurken, "Üye Devletlerden, ilave gıda maddeleri için maksimum seviyeler belirleme ihtiyacını göz önünde bulundurmak amacıyla, 3-MCPD oluşumu açısından diğer gıda maddelerini incelemeleri talep edilmiştir" (EC, 2006). Bu nedenle, 2013 yılında EFSA, 2009'dan 2011'e kadar Avrupa'da gıdalardaki 3-MCPD oluşumunun analizi hakkında Bilimsel Rapor ve bir ön maruziyet değerlendirmesi yayınlamıştır. Bu belge, Avrupa Üye Devletlerinde 1235 analitik sonucun toplandığını ve 3-MCPD değerlerinin hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlarda yüksek düzeylerde bulunduğunu bildirmektedir (EFSA, 2013)

Avrupa Komisyonu, 2-MCPD ve 3-MCPD'nin, bunların esterlerinin ve GE'lerin özellikle aşağıdakilerdeki ürünler için izlenmesi hakkında bir tavsiye yayınlamıştır. Bu tavsiyeye göre (i) bitkisel sıvı ve katı yağlar ve aşağıdaki gibi türetilmiş margarin ürünleri ve benzeri ürünler; (ii) belirli beslenme amaçlı yiyecekler, bebekler ve küçük çocuklara yönelik yiyecekler ve özel tıbbi amaçlı diyet yiyecekler; (iii) kaliteli unlu mamuller, ekmek ve küçük ekmekler; (iv) konserve et ve balık (füme); (v) patates veya tahıl bazlı atıştırma ürünleri ve diğer kızarmış patatesler; (vi) bitkisel yağ içeren yiyecekler ve bitkisel yağlarla hazırlanan/üretilen yiyecekler. Bu tavsiyeleri dikkate alarak ve üye devletlerin birkaç raporundan sonra EFSA Gıda Zincirindeki Kirleticiler Paneli (CONTAM) bu bileşiklerle ilgili 7175 oluşum verisini değerlendirdi. CONTAM Panel tarafından yapılan analiz, 3-MCPD, 2-MCPD ve GE'lerin palm yağında en yüksek seviyelerde bulunduğunu ancak diğer bitkisel yağlarda da dikkat edilmesi gereken düzeylerde olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte TDI mevcut verilere göre gözden geçirilmiş ve 3-MCPD için 0,8 µg/kg vücut ağırlığı belirlenmiştir (Albuquerque vd., 2019)

2016 yılında JECFA, 3-MCPD ve bunların esterleri için tek başına veya kombinasyon halinde 4 µg/kg vücut ağırlığı geçici maksimum TDI belirlemiştir. 2 yıl sonra ise EFSA CONTAM Panelinde, 3-MCPD ve esterleri hakkında bir risk değerlendirme güncellemesi yayınlamıştır, TDI 0,8'den 2 µg/kg vücut ağırlığı olan bir artış yayınlamıştır (EFSA CONTAM Panel, 2018).

Çizelge 3.14. Avrupa Birliği Düzenleyici kurumu 2020 yılında bazı gıdalar için üst limit sınırını değiştirmiştir. Bu çizelge bu gıdaları ve üst limitini göstermektedir (EC, 2020)

Gıda Maddeleri	Maksimum seviye (µg/kg)
3-MCPD	
Hidrolize bitkisel protein	20
Soya sosu	20
Glisidil yağ asidi esterli, glisidol	
Son tüketici için veya gıdada bileşen olarak kullanılmak üzere piyasaya sürülen diğer deniz organizmalarından elde edilen bitkisel sıvı ve katı yağlar, balık yağları ve sıvı yağlar (sızma zeytinyağı hariç)	1000
Bebekler ve küçük çocuklar için bebek maması ve işlenmiş tahıl bazlı gıda üretimi için hedeflenen diğer deniz organizmalarından elde edilen bitkisel sıvı ve katı yağlar, balık yağları ve sıvı yağlar ve	500
Bebek maması, devam maması ve bebekler ve küçük çocuklara yönelik özel tıbbi amaçlı gıdalar ve küçük çocuk mamaları (toz)	50
Bebek maması, devam maması ve bebeklere ve küçük çocuklara yönelik özel tıbbi amaçlı yiyecekler ve küçük çocuk maması (sıvı)	6,0
3-MCPD ve 3-MCPD yağ asitlerinin toplamı	
Hindistancevizi, mısır, kolza tohumu, ayçiçeği, soya fasulyesi, palm çekirdeği ve zeytinyağından elde edilen sıvı ve katı yağlar (rafine zeytinyağı ve sızma zeytinyağından oluşur) ve bu kategorideki sıvı ve katı yağların karışımları	1250
Diğer bitkisel yağlar (prina zeytinyağları dahil), balık yağları ve diğer deniz organizmalarından elde edilen yağlar ve sıvı ve katı yağların sadece bu kategoriden sıvı ve katı yağlar ile karışımları	2500
Bebek maması ve bebekler ile küçük çocuklar için işlenmiş tahıl bazlı gıda üretimine yönelik bitkisel yağlar ve katı yağlar, balık yağları ve diğer deniz organizmalarından yağlar	750
Bebek maması, devam maması ve bebeklere ve küçük çocuklara yönelik özel tıbbi amaçlı yiyecekler ve küçük çocuk maması (toz)	125
Bebek maması, devam maması ve bebeklere ve küçük çocuklara yönelik özel tıbbi amaçlı gıdalar ve küçük çocuk maması (sıvı)	15

EFSA 3-MCPD için hayvan çalışmalarına göre genotoksik olmayan bir etki ve erkek doğurganlığı üzerinde azaltma özelliği ile "olası insan kanserojeni" grubu 2B olarak sınıflandırılmıştır. GE ise genotoksik ve karsinojenik etkiye sahip "muhtemel insan

kanserojeni" grubu 2A olarak sınıflandırılmıştır. WHO ve IARC GE'yi genotoksik bir kanserojen olarak sınıflandırmıştır. Bitkisel yağlar genellikle birçok gıdadaki ana yağ kaynağını sağladığından, bu kirlenici maddelerin varlığı potansiyel bir sağlık riski olarak kabul edilmiştir (Belkova vd., 2021). Bildirilen toksisiteleri ve kanserojenlikleri nedeniyle, 2018/290 sayılı Yönetmelik, Avrupa Komisyonu tarafından 2018 yılında, bitkisel sıvı ve katı yağlar kategorisi için sabit maksimum GE seviyesi 1,0 mg / kg olarak belirlenmiştir (Hew vd., 2021).

Çizelge 3.15. Türk Gıda Kodeksi 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) için belirlenen maksimum değerler

Gıda (1)	Maksimum limit (µg/kg)
Hidrolyze bitkisel protein (30)	20
Soya sosu (30)	20

(1) Meyve, sebze ve hububat için Türk Gıda Kodeksi – Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde yer alan sınıflandırma esas alınır. Buna göre; karabuğday (*Fagopyrum spp.*) hububat ve karabuğdaydan elde edilen ürünler ise hububat ürünleri kapsamında değerlendirilir. Meyveler için belirlenen maksimum limitler sert kabuklu meyveleri kapsamaz. (30) Maksimum limit; %40 kuru madde içeren sıvı ürün için verilmiş olup, bu oran kuru maddede 50 µg/kg'a karşılık gelmektedir. Bu limit, yukarıdaki açıklamalar dikkate alınarak üründeki kuru madde miktarıyla orantılı olarak hesaplanır.

Ülkemizde ise 1/6/2010 tarihli ve 5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanununun 23 ve 24 üncü maddelerine dayanılarak 1881/2006/EC sayılı Gıdalardaki Belirli Bulaşanların Maksimum Limitlerinin Belirlenmesi Hakkında Avrupa Birliği Komisyon Tüzüğüne paralel olarak bu yönetmelik, gıdalarda bulunabilen nitratları, mikotoksinleri, ağır metalleri, 3-monokloropropan-1,2-diolü (3-MCPD), dioksinleri ve dioksin benzeri poliklorlubifenilleri (PCB), polisiklik aromatik hidrokarbonları (PAH) ve erusik asiti kapsar (Anonim, 2012a). Yönetmeliğe göre hidrolyze bitkisel protein ve soya sosu için bir limit belirlenmiştir. Bu limitlere göre maksimum üst sınır 20 µg/kg olarak kabul edilmiştir.

2.7 3-MCPD ve Glisidil Esterlerin Toksikolojik Etkileri

Gıda güvenliği, sağlık için önemli bir ön koşuldur. Gıda üretimi, işleme ve beslenme alışkanlıklarındaki sürekli değişimle birlikte, gıdalardaki kimyasal maddelerin varlığına ilişkin güncel bilgilere sürekli ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür bilgiler, gıda güvenliğini sağlamak için gıdalardaki kimyasal maddelerin risk değerlendirmelerinin kritik bir parçasıdır. Bu nedenle sağlık riski oluşturma potansiyeli olan kimyasal maddelerin izlenmesi önemlidir. Yüksek oranda tüketilen gıda maddelerinde veya daha az tüketilen ancak yüksek derecede kontamine

gıda maddelerinde kimyasal maddelerin oluşumuna ilişkin veriler, diyetle maruz kalma ile ilgili risk değerlendirmeleri için kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, gıdalardaki izleme için kimyasal maddelerin önceliklendirilmesi, potansiyel sağlık tehlikeleri ve verilerin yeterliliği dikkate alınmalıdır (van der Fels-Klerx vd., 2015).

Çizelge 3.16. Risk ve belirsizliğe dayalı puanlama kategorileri (tam yöntem) ve yalnızca risk tabanlı puanlama kategorileri (kısaltılmış yöntem) dikkate alınarak yapılan proses kaynaklı kirleticiler sıralamasının karşılaştırılması Mathisen vd., (2020)

Proses kaynaklı kirleticiler															
Risk ve belirsizlik		3-MCPD				PAH				HA A		akrilamid, GE		furan	
Skor	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
		2,0			3,0			4,0			5,0			6,0	
Yalnızca risk		3-MCPD, PAH				HAA		akrilamid, furan, GE							

Mathisen vd., (2020) yaptığı çalışmada riske dayalı gıda kontrolünün bir parçası olarak izleme amacıyla gıdalardaki kimyasal maddeleri sıralamak için yarı nicel bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yönetime göre toksisite, hem gıdada hem de diyet alımıyla ortaya çıkan maruziyet seviyesi, özel gıda alışkanlıkları nedeniyle veya spesifik genetik varyantlar, hastalıklar, ilaç kullanımı veya yaştan kaynaklanan yüksek maruziyet nedeniyle bir veya daha fazla popülasyon grubunun savunmasızlığı ile ilgili hususlara dayanmaktadır. Böylelikle bir puanlama tablosu geliştirilmiştir. Bu puanlama tablosuna göre 3-MCPD'nin gıdalarda henüz tam olarak ne kadar hangi düzeyde bulunduğu ve insan üzerindeki toksik etkileri bilinirliği yeterli seviyede olmadığından diğer kirleticilere göre daha az puan seviyesinde olduğu bildirilmektedir.

Ürünlerin işlenmesi sırasında 3-MCPD, 2-MCPD ve GE oluşumu arttığı için bu kirleticilere günlük olarak ne kadar maruz kalındığı çok önemlidir. 3-MCPD, 2-MCPD ve GE, insan sağlığı için bir tehdit olarak tanımlanmıştır (Kalkan vd., 2021). Bu kirletici maddelerin tüketiciler için oluşturabileceği potansiyel sağlık riski göz önüne alındığında, son zamanlarda Avrupa düzenleyici kurumu, gıda endüstrilerinin uyması gereken yemeklik yağlar ve gıda maddelerindeki bu kirletici maddelerin seviyelerine ilişkin sınırlar belirlemiştir (Santiago vd., 2021). Bununla birlikte, 2-MCPD ve GE sindirimle kolaylıkla emilebilir ve bu nedenle bu

maddelerin potansiyel zararlı etkilerinin 3-MCPD esterine eşit olduğu kabul edilir (Goh vd., 2019b).

Toksikokinetik ve metabolizma için yapılan 3-MCPD ve GE risk değerlendirmesi, 3-MCPD ile GE'nin oral tüketimden sonra bağlanmamış bileşikler için eşit biyoyararlanımının 'en kötü durum' varsayımına dayanmaktadır. Literatürde gastrointestinal kanalda 3-MCPD ve glisidol esterlerin hidrolizi ile ilgili veriler rapor edilmiştir. Monoesterlerin tüketilmesi, serbest 3-MCPD'nin pankreatik lipazla katalize edilmiş bir salımıyla sonuçlanırken, diesterler, enterositler tarafından emilen, asiltransferazlar tarafından yeniden esterlenen ve daha sonra şilomikronlara dahil edilen monoasilesterlere hidrolize edilirler. In vitro deneyler, 3-MCPD yağ asidi esterlerinin hidrolize olma ve parçalanma olasılığının yüksek olduğu hipotezlerini desteklemektedir. Akut toksisite çalışmalarında çok toksik olmamakla birlikte, uzun süreli maruz kalmaya yanıt olarak ciddi etkiler rapor edilmiştir (Esselen ve Schrenk, 2021).

İn vivo araştırmalar, 3-MCPD'nin toksik etkileri için erkeklerin üreme sisteminin ve böbrek üzerindeki etkilerinin birincil hedeflerden biri olduğunu göstermektedir. Jones vd., (1979) tarafından yapılan çalışmada 3-MCPD'nin üreme toksisitesi kemirgenlerde ve primatlarda erkek kısırlılığını uyardığı göstermiştir. Günde 10-20 mg/kg vücut ağırlığı veya daha yüksek 3-MCPD dozlarında, sıçanlarda sperm morfolojisinde ve epididimal lezyonlarda değişiklikler gözlenmiştir. Ayrıca, 3-MCPD'nin spermatotoksik etkilerine, azaltılmış H1-ATPase ekspresyonu ve protein kinaz A sinyali üzerindeki etkilerinin aracılık ettiği, bunun da sperm olgunlaşmasının bozulmasına ve sperm hareketliliğinin azalmasına yol açtığı bildirilmektedir. Bununla birlikte, 3-MCPD testis toksisitesinin ve esterlerinin moleküler sonuçlarını aydınlatmak için daha ileri çalışmalar gerekmektedir (Sawada vd. 2015).

Nomier vd., (1995) yaptığı çalışmada erkek Fischer sıçanlarına 37,5 ve 75 mg / kg vücut ağırlığı dozlarında oral veya intravenöz 3-MCPD uygulanmasından sonra kanda, tiroid bezinde, karaciğerde, böbrekte ve dalakta radyoaktivite gözlemlenmiş bu da glisidole bağlı radyoaktivitenin yaygın bir şekilde dağıldığını ve kalıcı olduğunu göstermektedir olarak raporlanmıştır. Kısa süreli çalışmalarda böbrek en hassas hedef organ olarak belirlenmiştir.

GE, genotoksik bir kanserojendir ve IARC (2000) tarafından 'muhtemelen insanlar için kanserojen' (2A) olarak gruplandırılmıştır. GE farelere ve sıçanlara gavaj yoluyla iki yıl süreyle uygulanmasından sonra farklı dokularda tümörler tespit edilmiştir. GE alan sıçanlarda tunika vajinalis ve periton, beyin gliomu, meme bezi adenokarsinomları, deri neoplazmaları, lösemi

ve tiroid bezi neoplazmalarında mezotelyoma insidansının önemli ölçüde arttığı bildirilmektedir. Farelerde GE maruziyeti, Harderian bezi, ön mide ve meme bezinin neoplazmalarının artmış insidansı ile ilişkilendirilmiştir. Çalışmada özellikle böbrek tümörü gözlenmemiştir, bu da GE'nin 3-MCPD'ye dönüşümünün en azından kemirgenlerde önemli olmadığını düşündürmektedir olarak raporlanmıştır (Esselen ve Schrenk, 2021).

Yakın tarihli çalışmalara baktığımızda ise EFSA tarafından hem erkek hem de dişi Wistar sıçanlarına 3-MCPD (günlük 29,5, 7,37 ve 1,84 mg/kg canlı ağırlık) veya 3-MCPD dipalmitatın eşmolar dozlarını (156,75, 39,19 ve 9,78 mg / kg vücut ağırlığı/gün) uygulayan 90 günlük bir toksikolojik çalışma gerçekleştirilmiştir. 3-MCPD'nin nefrotoksik özellikleri ile ilgili olarak erkek hayvanlara kıyasla dişi sıçanlarda daha yüksek bir hassasiyet bulundu. Ayrıca, kadınlarda renal hasarın erkeklere göre daha düşük prevalans ve daha düşük şiddette olduğunu öne süren daha önce yayınlanmış çalışmaların aksine, tübülonekroza bağlı akut böbrek yetmezliğinden kaynaklanan mortalite yalnızca kadınlarda tanımlanmıştır. Bununla birlikte kadınlarda en düşük dozda bile histopatolojik değişiklikler sergilendi ve erkeklerde önemli bir değişiklik gözlenmedi. Dişi sıçanlarda mortalite için kıyaslama dozu alt güven limiti 2,3 mg/kg c.a. olarak rapor edilmiştir. Erkek sıçanlarda böbrek ve testis yapılarına ciddi hasar için günlük 2,5 ve 6,0 mg/kg c.a. alım olması gerektiği tespit edilmiştir (Barocelli vd., 2011).

Liu vd., (2021) 3-MCPD ve glisidolün birlikte maruziyetinin sistemik toksisite etkilerini ve nefrotoksisite mekanizmalarını in vitro ve in vivo olarak araştırmıştır. 28 gün boyunca 3-MCPD ve glisidol birlikte maruziyetinin, C57BL/6 farelerinde böbrek, akciğer, testis ve kalpte sinerjistik olarak toksisiteyi indüklediğini rapor etmektedir. Böbrek, birlikte maruz kalmaya en duyarlı organ olmuştur. Bununla birlikte önceki çalışmalardan farklı olarak 3-MCPD'ye tek başına veya glisidol ile kombinasyon halinde maruz kalmaya yanıt olarak akciğer ve kalp toksisitesinin ortaya çıkabileceğini rapor etmektedirler. Khosrokhavar vd., (2021) araştırma sonuçlarına bakıldığında erkek C57 farelerinde 2 ay boyunca 3-MCPD (2, 4, 8 ve 32 mg/kg) kronik oral uygulamasında da benzer sonuçlar elde edilmiş kronik maruziyetten en fazla böbrek etkilenmiştir.

Sevim vd., (2021) yaptığı çalışmada ise bu ajanların subakut toksisitesini belirlemeyi amaçlamıştır. Sıçanlar 90 gün boyunca 0,87 ve 10 µmg/kg/bw'de 3-MCPD'ye ve glisidol (2,4 ve 37,5 µmg/kg/bw)'ye maruz bırakılmıştır. MiR-21 gen ekspresyon seviyeleri, kontrol sıçanlar ile karşılaştırıldığında tüm grubun serebellar dokularında önemli ölçüde azalma rapor edilmiştir. 10µmg/kg/bw 3-MCPD'ye maruz kalma, kontrol grubuna kıyasla beyinde PTEN'de

önemli artışlar göstermektedir. Akt gen ekspresyonları, 3-MCPD ve glisidol gruplarında kontrol grubu beyinlerine göre önemli ölçüde azalma görülmüştür. Bununla birlikte, 3-MCPD yüksek doz ve glisidol yüksek doz gruplarında, serebellum granüler tabakalarında Kaspaz 3 ve AIF immünopozitifliği kontrol grubuna kıyasla anlamlı olarak artış göstermiştir. Sonuç olarak bu çalışmada, 3-MCPD ve glisidolün sıçan beyin dokusunda apoptozu indükleyebileceği sonucuna varmıştır.

Schultrich vd., (2020a) erkek farelerde 3-MCPD kaynaklı organ toksisitesi ile oksidatif stres tepkisi arasındaki korelasyonu araştırdığı çalışmada, farelere 28 günlük bir beslenme çalışmasında günde 100 mg/kg vücut ağırlığı 3-MCPD'ye kadar dozlar verilmiştir. Daha sonra farklı organlardan alınan doku dilimleri, lacZ gen ekspresyonu için okuma olarak X-Gal boyamasına tabi tutulmuştur. Farelerin böbreklerinde yalnızca renal kortekste görülebilen, ancak renal medullada görülmeyen mavi lekede doza bağlı bir artış gözlenmiştir. Bununla birlikte testislerdeki seminifer tübüllerin bazal membranında ve ayrıca belirli beyin bölgelerinde (serebellum, orta beyin ve pons) mavi lekeli bölgeler tespit edilmiştir. Her üç organda da oksidatif stres için bir biyobelirteç olan geri dönüşümsüz olarak oksitlenmiş DJ-1 proteininin miktarı, düşük dozlarda 3-MCPD ile önemli ölçüde artmıştır. Yazarların, 2-MCPD'nin erkek farelerin farklı organlarındaki oksidatif stres üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir başka çalışmada ise 2-MCPD'nin in vivo oksidatif stresi indükleme potansiyelini araştırmak için erkek HOTT raportör farelerde 28 günlük bir oral beslenme çalışması yapılmıştır. 100 mg 2-MCPD/kg vücut ağırlığına kadar tekrarlanan günlük dozlar önemli toksisite ile sonuçlanmamıştır. Bununla birlikte en yüksek 2-MCPD dozu böbrek ve testislerdeki oksidatif stres üzerinde sadece küçük etkilere sahipken; beyin, kalp ve iskelet kası etkilenmemiştir. Bu nedenle, veriler 2-MCPD'nin izomeri 3-MCPD'nin aksine erkek farelerde önemli bir oksidatif stres indüksiyonuna yol açmadığını göstermektedir Schultrich vd., (2020b).

2.8 3-MCPD ve Glisidil Esterleri Azaltmaya Yönelik Çalışmalar

Gıdalardaki kloropropanollerin keşfi yeni değildir ve ilk olarak tuzlu soslarda ve ilgili ürünlerde 35 yıldan daha uzun bir süre önce tanımlanmıştır. Bununla birlikte, 2005 yılında sıklıkla "bağlı MCPD" olarak adlandırılan kloropropanol esterleri, serbest kloroesterlerden önemli ölçüde daha yüksek miktarlarda, endüstriyel olarak rafine bitkisel yağlarda gıda kaynaklı kanserojen maddeler olarak tanımlanmıştır. Kısa süre sonra GE'lerin keşfi, bu maddelerin de olası olumsuz sağlık etkilerine ilişkin ek endişeleri de ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte son birkaç yılda bitkisel yağlarda, özellikle palm yağında MCPD ester ve GE

azaltmaya yardımcı olan temel faktörleri daha yakından anlamak için önemli ilerlemeler kaydedilmiştir (Stadler ve Theurillat, 2017).

Şimdiye kadar çok az çalışma, MCPD ve GE'lerin içeriğini azaltmak için çalışmalar yayınlamıştır. Gıda üreticileri ve araştırmacılar bu kirletici bileşikleri kontrol etmek için son on yılda aktif olarak çalışmaktadır. Genel olarak, bu bileşikleri hafifletmek için üç ana yaklaşım kabul edilir,

- Potansiyel öncüllerin çıkarılması;
- İşleme parametrelerinin modifikasyonları;
- Nihai üründeki bileşiklerin uzaklaştırılması (Arriseto vd., 2013).

Bununla benzer şekilde hammaddeden yemeklik yağların işlenmesi sırasında 3-MCPD ester seviyelerini düşürmek için de bu üç madde ile benzer anlamlara gelen üç strateji önerilmiştir. İlk yaklaşım, rafine etme işlemi sırasında veya öncesinde 3-MCPD ester oluşumunu azaltacak olan klor öncüllerinin ham maddeden çıkarılmasını içerir. Bu yaklaşımın başarılı bir şekilde uygulanması, rafinasyon koşullarında herhangi bir değişiklik olmaksızın rafinaj işleminin devam etmesine izin verecektir. İkinci yaklaşım, koku giderme işleminden önce arıtma işlemindeki işleme koşullarının değiştirilmesini içerir. Üçüncü yaklaşımda ise 3-MCPD esterler, koku giderme işlemi sırasında çıkarılır. Bununla birlikte son iki yaklaşımın uygulanması genellikle ürün özelliklerini ve diğer süreçleri etkileyebilmektedir (Hori vd., 2021).

Rafine bitkisel yağlarda bu kirletici maddelerin oluşumunu azaltmanın ana stratejilerinden biri deodorizasyondan önce bu öncüllerinin uzaklaştırılmasıdır. Rafinaj işleminden önce ham yağa bir yıkama aşamasının eklenmesinin amacı bazı “klor verici” maddelerin uzaklaştırılmasını saptamak ve 3-MCPDE ve 2-MCPDE oluşumunun önlenmesini sağlamaktır (Santiago vd., 2021). Bununla birlikte yapılan bir çalışmada kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve demir klorür gibi inorganik klorürlerin yanı sıra, ham palm yağında bulunan ve organik klor içeren bileşiklerin de 3-MCPDE oluşumu için potansiyel klorür kaynakları olduğu belirlenmiştir (Nagy vd., 2011)

Son yıllarda, DAG ve MAG (3-MCPD ester ve GE'nin öncülleri olarak) inhibisyonu ve uzaklaştırılması için bir ön muamele yöntemi araştırılmaları yapılmıştır. 2010 yılında Bornscheuer ve Hesseler, 3-MCPD esterlerini *Candida antarctica* lipaz A ile 3-MCPD'ye

dönüştürerek ve sulu bir sistemde zararsız gliserole dönüştürülerek indirgemek için enzimatik yaklaşımlar bildirmişlerdir. Bununla birlikte Zhao vd., (2016) 3-MCPD monoesterlerinin düşük nem, yüksek sıcaklık koşulları altında Fe^{3+} 'nin katalitik rolü ile termal bozunma yoluyla azalması gözlemlenmektedir. Ancak bu yöntemlerin endüstriyel ortamlarda zor ve verimsiz olduğu bildirilmektedir. Birkaç araştırmacı, endüstride kullanıldığı kanıtlanmış olan kalsifiye zeolit, silikon oksit, sodyum alüminyum silikat, sentetik kalsiyum silikat ve sentetik magnezyum silikat gibi yaygın adsorban materyalleri kullanarak 3-MCPD esterlerini ve GE'yi çıkarmaya çalışmışlardır. Bununla birlikte yalnızca az sayıda adsorban, %40'tan az olan adsorpsiyon performansı göstermiştir. Son zamanlarda, adsorpsiyon için yeni bir metal-organik çerçevelerin (MOF'ler) sentezi ve uygulaması dahil olmak üzere gözenekli malzemeler alanında dikkate değer bir ilerleme kaydedilmiştir. Kolay sentez yöntemleri, mükemmel gözeneklilik, işlevsellik verme kolaylığı ve çeşitli uygulamalar gibi avantajları nedeniyle, MOF'ler, özellikle sıvı faz adsorpsiyonunda adsorpsiyon alanında gelişmiş bir sınıf olarak büyük ilgi görmektedir. MOF'lerin yapısı kolayca kontrol edilebilir, bu da onu 3-MCPD ester ve GE'yi ortadan kaldırmak için önemli bir yöntem haline getirir. Sıvı fazda, özellikle yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle yağlı fazda adsorpsiyonda kullanılmak üzere çeşitli MOF'ler incelenmiştir. Bunların arasında Fe bazlı MIL-88, toksik olmaması ve yüksek sıcaklık proseslerinde kullanıma uygun yüksek kimyasal ve termal stabilite dahil olmak üzere birçok önemli özelliğe sahiptir. (Ahm vd., 2020).

Belkova vd., (2021) ekmek kızartma sırasında hamur bileşiminin akrilamid, 3-monokloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esterleri ve glisidil ester (GE) oluşumuna etkisini araştırılmışlardır. Hamur içerisindeki 3-MCPD ve GE eklenen soya lesitini, tuz ve indirgeyici maddeler (L -sistein ve glutatyon) bakımından farklılık göstermiştir. Soya lesitini, kızartma sırasında 3-MCPD esterlerinin oluşumunu önemli ölçüde arttırmıştır. Soya lesitini (%1, w/w) içeren kızarmış ekmekte, soya lesitini içermeyen tost ekmeğine kıyasla dört kat daha yüksek 3-MCPD ester seviyeleri bulunmuş; aynı tarif ile hazırlanan kızartılmamış ekmekle karşılaştırıldığında 3-MCPD esterlerinin içeriği yedi kattan fazla rapor edilmiştir (9,8 – 40,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Artan tuz miktarlarıyla 3-MCPD esterlerinin oluşumu sırasıyla %0,1 ve %1 (a/a) soya lesitini içeriği eklenmiş kızarmış ekmekte iki kat ve dört kattan fazla artış rapor edilmiştir (6,8-13,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$). İndirgeyici ajanların eklenmesi (%0.05, w/w) kızartma sırasında sadece 3-MCPD esterlerinin oluşumunu (altı kattan fazla) değil, aynı zamanda üç kat daha düşük akrilamid miktarları ve baskın alkol benzeri bileşikler oluşumuyla sonuçlanan Maillard reaksiyonunun kapsamını da hafiflettiği rapor edilmiştir.

Ahn ve ark., (2020) 3-MCPD ve GE'nin azaltılması için yaptığı çalışmada farklı ligandlara sahip bir dizi Fe-MIL-88 sentezlenmiş ve bunlar, 3-MCPD ve GE adsorbe etmek için kullanılmıştır. Fe-MIL-88'in karboksilasyon ve deprotonasyon yoluyla modifikasyonu, 3-MCPD ve GE adsorpsiyonunda dikkate değer bir gelişme ile sonuçlanmıştır. 3-MCPD ve GE adsorbe edilmesine yönelik bu performans, 3-MCPD ve GE ile MOF'lerin yüzeyinde esterleştirme için mekanizmalar gözlemlenerek doğrulanmıştır. Ayrıca, 3-MCPD ve GE için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, bildirilen sonuçlardan daha verimli olduğu vurgulanmıştır. Yağ asitlerinde ve küçük bileşenlerde değişiklik yapılmadan yalnızca 3-MCPD ve GE çıkarıldığını doğrulamak için palm yağı üzerinde bir adsorpsiyon testi gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlara göre rafinasyon işlemi ile toplam 3-MCPD değeri 5280 µg/kg; GE değeri 6420 µg/kg iken MOF ile işlenmiş palm yağının 3-MCPD ve GE değeri sırasıyla; 540;510 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Koku giderme adımındaki sıcaklığın kontrol edilmesi, koku giderme adımından önce alkali tuzların eklenmesi, ham yağın organik çözücülerle yıkanması, şerit buhar suyundaki klorür konsantrasyonunun azaltılması, ağartılmış yağın yıkanması yoluyla yağ işleme ve yağ arıtma koşullarının modifikasyonu koku gidermeden önce etanol ile karıştırılması, şelatlayıcı ajanların eklenmesi ve ham yağ işleme koşullarının, tarımsal uygulamaların ve hasat sonrası işlemlerin değiştirilmesi rafine yağlardaki genel 3-MCPD esterlerini değiştirebilir (Craft ve Nagy 2012). Son zamanlarda, gıda sınıfı antioksidanların (Li vd., 2015) ve diyetdeki serbest radikallerin (Zhao vd., 2016), düşük nem ve yüksek sıcaklık koşulları altında 3-MCPD ester oluşumunu etkili bir şekilde azalttığı gösterilmiştir. Redeuil vd., (2021) yaptığı çalışmada ayçiçek yağında klor belirlemek için MCPDE oluşumunu önlemek için azaltma stratejilerini incelemektedir. Elde ettikleri sonuçlara göre mahsul kabuklarından üretilen yağın ve kullanılan ağartma kilinin, MCPDE oluşumunu artıran en güçlü klor kaynakları olduğu ve izlenen tüm klor taşıyan maddelerin seviyesi 140 °C'den itibaren önemli ölçüde azaldı veya sistemden tamamen yok olduğunu rapor etmektedir.

MCPDE ve GE'yi azaltmaya yönelik çalışmaların çoğunun odak noktası palm yağı ve fraksiyonları üzerinde olmuştur. Bunun başlıca nedeni palm meyvesinin tohum bazlı yağlara kıyasla en yüksek MCPDE ve GE değerlerini göstermesidir. Bununla birlikte palm yağının birçok farklı gıda grubunda kullanılması da azaltma çalışmalarında önemli bir kriter olmuştur. Ancak palm yağı üzerinde yapılan araştırmaların çoğu diğer bitkisel yağlar için de geçerli sayılabilir (Stadler ve Theurillat, 2017).

Palm yağını rafine etmenin nihai amacı, istenmeyen bileşikleri yağdan çıkararak yüksek kaliteli rafine yağ üretmek ve böylece yağı insan tüketimi için güvenli hale getirmektir. Yüksek kaliteli rafine palm yağı geniş anlamlar ifade eden bir terimdir. Yüksek kaliteli rafine edilmiş, ağartılmış ve kokusu giderilmiş palm yağının özellikleri üç ana ögeye ayrılabilir. Bunlar; organoleptik kalite, stabilite ve beslenme kalitesi (Gibon vd., 2007). Organoleptik kalite açısından, tüketicilerin palm yağına yönelik ortak duyuşsal algılarını karşılayabilmesi için açık renk, hafif tat ve kokusuzluk gibi niteliklere sahip olması gerekir. Bununla birlikte yağın uzun raf ömrü, iyi oksidatif stabilitesi ve yüksek besin değeri de olması gerekir (O'Brien, 2008).

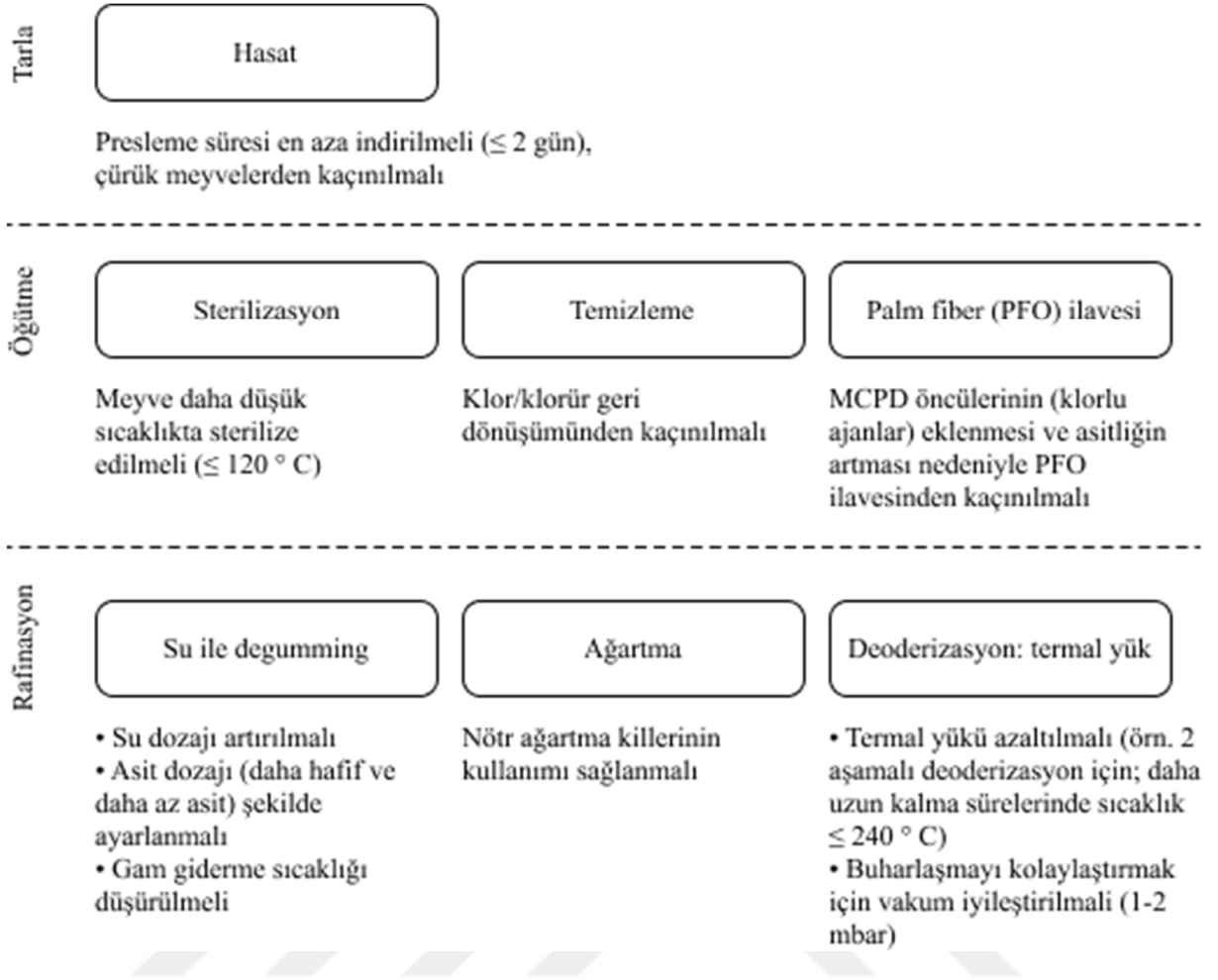
Kontrollü seviyelerde faydalı bileşikler (tokotrienoller, tokoferoller ve fitosteroller gibi) ve tehlikeli kirleticilerin (PAH, pestisitler, dioksinler, trans yağ asitleri, 3-MCPD ve GE) seviyeleri palm yağındaki yağ rafınasyon süreci ile ilişkilidir bu nedenle rafine palm yağında 3-MCPD ester ve GE'nin azaltılması son derece kritiktir. Bununla birlikte, rafine işleminde sırasında kirleticileri uzaklaştırmak bir o kadar zor bir işlemdir çünkü işlemden herhangi bir parametrenin değıştirilmesi genel kalitesini olumsuz etkileyebilir. Azaltma yöntemleri için ilk olarak klorür yıkama kapasitesi nedeniyle asit zamlı gidermenin yerini suyla gum gidermenin alması önerilmiştir ancak bu modifikasyonda hidratlanamayan fosfatidlerin uzaklaştırılması kapsamlı bir işlem olmadığından bazı araştırmalarda istenmeyen renk değışimi ve yağın düşük oksidatif stabilitesine yol açtığı tespit edilmiştir. Ağartma toprağını silikat tipi bir adsorbanla (örneğin magnezyum silikat) değıştirmek basit bir çözüm olarak sunulmuş ancak bu değışimin getirdiğı masrafların fazlasıyla artmasına sebebiyet verdiğinden nadir olarak denenmiştir. Bununla birlikte koku giderme sıcaklığının düşürülmesi de önerilmiştir ancak sonuç olarak yetersiz ısıyla ağartma ve uçucu bileşiklerin yetersiz uzaklaştırılması gözlenmiştir. Bu nedenle, her bir rafine etme adımının tüm nedenlerini ve etkilerini ele almak, rafine etme işlemi sırasında palm yağında 3-MCPDE ve GE'nin azaltılmasını zorlaştırmaktadır (Hew vd., 2021).

Rafine palm yağları üzerine yapılan çalışmalar, DAG içeriğı toplam lipidlerin %3 ile %4'ünü aştığında GE oluşumunun katlanarak arttığını göstermiştir. DAG molekülünün intramoleküler yeniden düzenlenmesi, bir yağ asidi kaybı ile birlikte GE'nin oluşumunu sağlar. FFA, yağın genel kalite göstergesi olarak kabul edilir ve hedeflenen seviyeler genellikle <%1,5'tir. Çoğu katı ve sıvı yağ için %1 ile %2 arasında değışen miktarlarda DAG içeriğı bulunur ancak palm yağı için DAG miktarı %4 ile %12 arasında değışmektedir. Bu nedenle, daha yüksek öncü konsantrasyonlarının (DAG ve MAG) bir sonucu olabilen TAG hidrolizinden kaçınmak önemlidir. Özellikle, MAG'ler, yağın zamlının giderilmesi sırasındaki azalma

nedeniyle yağ rafinasyonunun sonraki aşamalarında anlamlı bir miktarda mevcut değildir (Stadler ve Theurillat, 2017).

Hasat ve işleme arasında meydana gelen tüm süreç, ham palm yağın kalitesi ve açilgliserollerin potansiyel enzimatik hidrolizi, yağ rafinerisi sırasında potansiyel 2-, 3-MCPDE ve GE oluşumunda rol oynar. Düşük 2-, 3-MCPDE ve GE içerikli yüksek kaliteli bitkisel yağlar elde etmek için bu parametrelerin iyi düzenlenmesi gerekir (Oey vd., 2020).

Stadler ve Theurillat (2017), palm yağında MCPDE'yi düşürmek için farklı literatür kaynaklarından elde edilen sonuçları Şekil 3.6'da gösterildiği gibi toparlamış ve çeşitli kontrol önlemlerinden bahsetmişlerdir. Bu değer zincirinin ilk aşaması ham palm yağının hasat edilmesidir. Örneğin hasat aşamasında presleme süresinin en aza indirilmesi (≤ 2 gün) kirleticilerin oluşumunun önlenmesinin ilk aşamasıdır. Bununla birlikte temizleme aşamasında, önemli bir öncü olan klor/klorür geri dönüşümüne dikkat edilmelidir.



Şekil 3.6. Ham palm yağında 3-monokloropropan-1-diol esterlerin ve glisidil esterlerin indirgenmesi için değer zinciri boyunca etki azaltma noktaları (Stadler ve Theurillat, 2017)

Craft ve ark. (2012), palm yağı üretimi sırasında 3-MCPD diesterlerini azaltmak için farklı yaklaşımları değerlendirmişlerdir: (a) koku giderme adımı sırasında rafine edici yardımcı maddeler olarak gliserol ve etanol uygulanması; (b) koku giderme öncesinde ham palm yağının etanol/su (1:1, v/v) ile yıkanması; (c) yağ ekstraksiyonundan önce palm meyvesinin yıkanması. En etkili strateji, palm meyvesini yağ ekstraksiyonundan önce yıkayarak %95'lik bir azalma sağlamışlardır. Diğer metodolojiler uygulandığında ise daha az etkili olduğu tespit edilmiştir. Koku giderme adımı sırasında rafinasyon yardımcıları olarak gliserol ve etanol uygulamasında %25-35 azalma ve koku gidermeden önce ham palm yağının etanol/su (1:1, v/v) ile yıkanması ise %30 azalma ile sonuçlanmıştır (Craft ve Nagy, 2012).

Santiago vd., (2021) tarafından yapılan çalışmada ise üç farklı palm yağı eldesinde koku giderme öncesinde MCPDE ve GE'lerin azaltma stratejisi olarak sulu yıkama aşamasının uygulanmasının etkisini araştırmıştır. Deodorizasyon öncesi sulu yıkama yapılan üç palm yağı

örneklerinde 3-MCPDE'nin yaklaşık %41, %34 ve %36'sında azalma sağlanmıştır. 2-MCPD seviyelerinde ise %55, %41 ve %32 azalma göstermiştir. GE seviyelerinde ise herhangi bir değişiklik görülmemiştir.

Sevindirici (2019) palm olein yağında 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumunda rol oynayan ve öncü maddelerden olan monogliserit ve digliseritlerin renk açma ve asitlik giderme aşamalarında kullanılan alkali tipi, ağartma toprağı miktarı ve tipinin bu öncü maddelere etkisini inceleyerek son üründeki 3-MCPD ve GE miktarının azaltılmasını araştırmıştır. Bu çalışmaya göre monogliserit ve digliserit miktarlarındaki maksimum azalma sağlayan alkaliler NaOH ve MgO olarak belirlenmiştir. NaOH ile asitlik giderme aşamasında renk açma işleminde kullanılan ağartma toprağı tipinin peroksit değerleri, konjuge dien ve trien miktarları üzerine etkili olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre digliserit miktarı en düşük olan MgO ile asitliği giderilmiş örneklerde %0,9 oranında T210 ağartma toprağı ile rengi açma işlemi sonucunda %DG ($0,1067 \pm 0,07$ DG) oranında ham yağa kıyasla yüzde azalma görülmüştür.

Matthäus vd., (2011) ham palm yağında 3-MCPD esterlerinin ve ilgili bileşiklerin varlığını azaltmak için bazı stratejiler önermiştir, (a) suda çözünür klorürü çıkarmak için rafine etmeden önce ham yağı yıkamak; (b) koku giderme sırasında ham yağları asitle muamele etmek. Yazarlar, bu ön testlerin laboratuvar ölçeğinde yapıldığından bunların endüstriyel ölçeğe uyarlanması gerektiğinden bahsetmesine rağmen başka zorlukların daha ortaya çıkabileceğini belirtmişlerdir. Hrnçirik ve ark. (2011) tarafından bildirilen sonuçlara göre ise 3-MCPD'ye göre rafinaj sırasında oluşan GE miktarını azaltmanın daha uygun olduğunu belirtilmektedir. Ayrıca yazarlar, bu bileşiklerin oluşumunu azaltmak için koku giderme sıcaklığını ve süresini optimize etmenin çok önemli olduğunu düşünmektedir

3-MCPDE'nin 1 saat boyunca 180° C'ye kadar düşük bir sıcaklıkta oluştuğunu ve 230°C'ye kadar daha fazla sıcaklık artışından ise fazla etkilenmediği bildirilmektedir. Daha yakın zamanlarda, 130°C'ye kadar ısıtılmış numunenin 3-MCPDE konsantrasyonlarında önemli farklılıklar göstermediğini ve 3-MCPDE konsantrasyonundaki en büyük artışın 150 ile 180°C arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir (Oey vd., 2020).

Sim vd., (2020) yaptığı çalışmada, ek işlem adımlarına ihtiyaç duyulmadan fiziksel rafinasyon sürecinin optimizasyonu ile 3-MCPDE ve GE'nin azaltılmasını başarıyla gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, renk ve FFA içerikleri kabul edilebilir aralıkta tutulmuştur. Daha yüksek bir fosforik asit dozajının, klorürlerin varlığında asilgliserollerin protonasyonunu aktive

eden doğal asitlikten dolayı 3-MCPDE'lerin oluşumunu indüklediği tespit edilmiştir. Asitliğin 3-MCPDE oluşumunu teşvik ettiği yaygın olarak bilinmesine rağmen, artan asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı dozu ile daha büyük bir azalma gözlemlenmiştir. Bu da yeterli miktarda ağartma toprağı kullanıldığında öncülerin aktivasyonunun daha fazla adsorpsiyonla dengelenebileceğini gösterir. 240°C'lik düşük bir koku giderme sıcaklığı, palm yağının rengine veya FFA'sına olumsuz etkiler vermeden GE'yi etkili bir şekilde azaltabildiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte optimize edilmiş işleme koşulları, %0,31 fosforik asit dozajı, 5°C gam giderme sıcaklığı, %3 ağartma toprak dozajı ve 240°C koku giderme sıcaklığı idi. Optimizasyon, Malezya Palm Yağı Rafinerileri Birliği tarafından belirlenen kabul edilebilir aralıkta tutulan renk ve FFA içerikleriyle sırasıyla 3-MCPDE ve GE seviyelerinde %80 ve %65'ten fazla azalma ile sonuçlanmıştır.

Bununla birlikte ham palm yağının n trolizasyonu 3-MCPDE ve GE konsantrasyonlarında yaklaşık %80 oranında bir azalmaya neden olmuştur. Klor içeren bileşiklerin seviyelerindeki bu azalma, MCPDE ve GE seviyelerinin düşürülmesi için de önemlidir.  nc  maddeler yani klor içeren bileşikler de rafine etme işlemi sırasında, özellikle nötralizasyon işleminde etkili bir şekilde çıkarıldığı görülmüştür. Yapılan çalışmada, buharla damıtmayı nötrleştirme ile birleştirmek, klor içeriğinin yanı sıra MCPDE ve GE içeriğinde %80'den fazla azalmaya yol açtığı bildirilmektedir (Hori vd., 2021).

Elmas (2019) tarafından yapılan ve uygun proses koşullarında palm yağındaki 3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumunun önlenmesi veya azaltılması çalışmasında, işlem uygulanmamış ham palm yağında 2,50-3,39 mg/kg aralığında 3-MCPD, 3,41-5,55 mg/kg aralığında GE tespit edilmiştir. Rafinasyon aşamasında ise palm olein yağında 1,02-3,84 mg/kg aralığında 3-MCPD ile 0,13-5,27 mg/kg aralığında GE tespit edilmiştir. Elde edilen bulgularda 3-MCPD için en fazla azalma %69,91 ile; nötralize edilmeyerek, nötr ağartma toprağı kullanılarak ve 230°C'de deodorize edilerek sağlanmıştır. GE için elde edilen sonuçlarda ise en fazla azalma %93,85 ile; nötralize edilmeyerek, asit aktive ağartma toprağı kullanılarak ve 230°C'de deodorize edilerek sağlanmıştır.

Bu araştırmalara ek olarak kızartma işlemindeki palm yağında 3-MCPD azaltılması da önemli bir konudur. Kızartma sırasında yiyecekler yüksek sıcaklıkta (150-190  C) sıcak yağa daldırılır ve bu da yağın oksidasyon, hidroliz ve polimerizasyon gibi bir dizi kimyasal reaksiyonla bozulmasına yol açar. Bundan dolayı ticari işletmelerde yağların stabilitesini ve kızartılan gıdanın raf ömrünü artırmak için yağlara antioksidanlar eklenir. Bununla birlikte,

gıdalara sentetik antioksidanların eklenmesi güvenlik sorunları nedeniyle önerilmez. Bu nedenle, sentetik antioksidanların yerini alma potansiyeli olan doğal antioksidanlara ilgi artmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalara göre, biberiye (*Rosemarinus officinalis* L.) ve adaçayı (*Salvia officinalis* L.) elde edilen özler, kızartma yağında güçlü antioksidan etkilere sahiptir (Wong vd., 2016).

Wong vd., (2016) yaptığı çalışmada üç sentetik antioksidanın (butillenmiş hidroksianisol (BHA), butillenmiş hidroksitoluen (BHT) ve tert-butilhidrokinon (TBHQ) ve iki doğal antioksidanın (biberiye ve adaçayı) palm yağı ile kızartma işlemi sırasındaki 3-MCPD ve glisidil esterler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Antioksidanlar için bulunan aktivite sırası hem kızartma yağı hem de patates cipslerinden belirlenmiş ve BHT> BHA> adaçayı özü> oleoresin biberiye> TBHQ olarak tespit edilmiştir. 3-MCPD esterleri ve GE seviyeleri, yağda kızartma sırasındaki termal oksidatif değişikliklerden etkilenmiştir. Sonuçlar, TBHQ'nun en iyi antioksidatif etkiyi sergilediğini ve 3-MCPD ester ve GE seviyelerini etkili bir şekilde düşürdüğünü göstermiştir. Bununla birlikte gıda endüstrisinde sentetik antioksidanların kullanımı güvenlik endişeleri devam etmektedir. Bu nedenle, karşılaştırılabilir bir etki sergileyen oleoresin biberiye özütü, gıda endüstrisi için daha iyi bir alternatif olabileceği vurgulanmıştır.

Kalkan vd. (2021) yaptığı çalışmada kızartma koşullarının toplam 3-MCPD, 2-MCPD ve GE oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kızartma öncesi MCPD ve GE türlerini içermeyen ayçiçek yağında kızartma işlemi sırasında tüm faktörlerin (sıcaklık, süre ve tuzluluk) toplam 3-MCPD ve 2-MCPD oluşumu üzerinde önemli etkilerinin olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, kızartma işlemi sırasında tüm faktörler arasında tuzluluk, GE oluşumu için en etkili faktör olarak tespit edilmiştir.

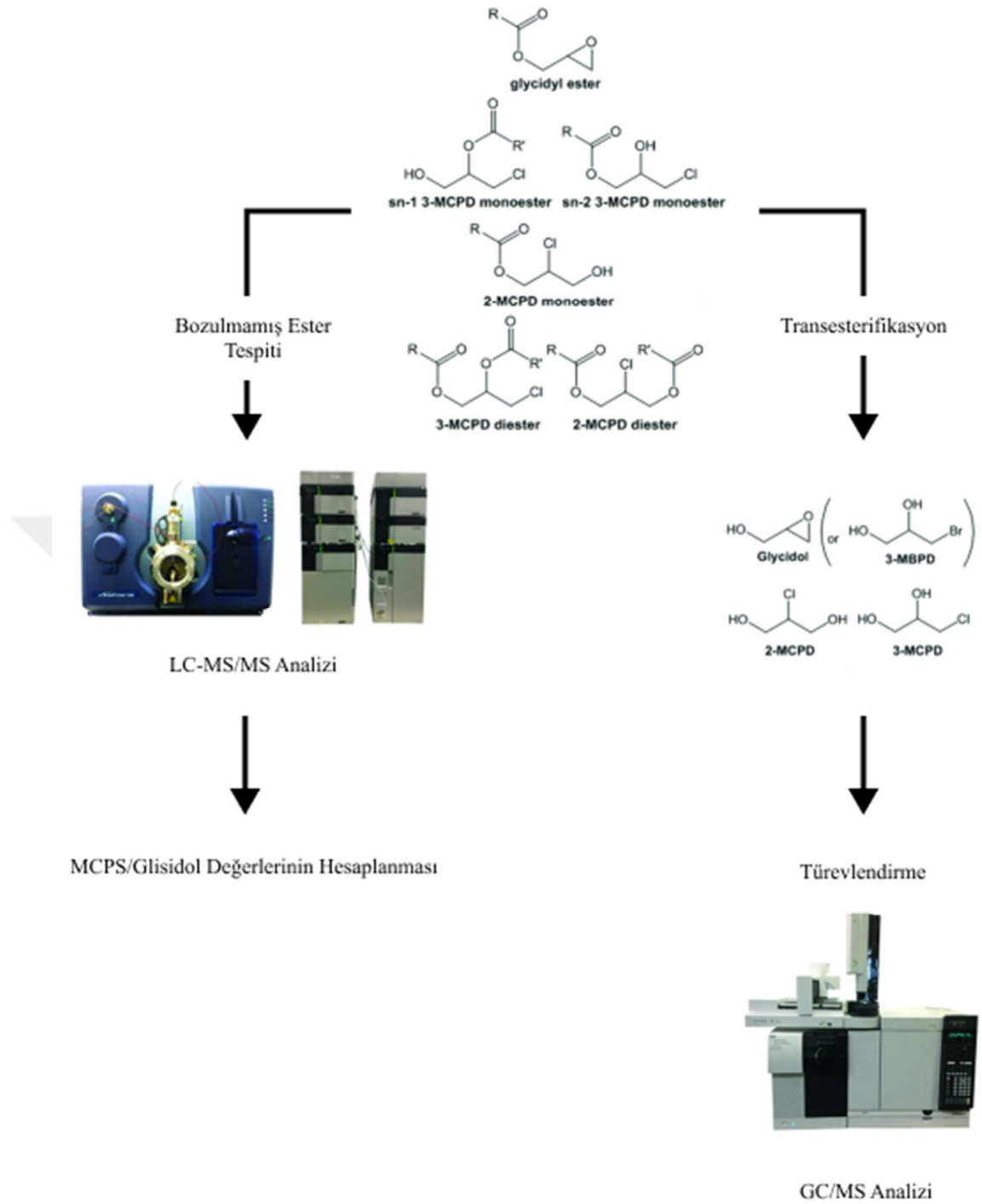
2.9 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Düzeylerinin Belirlenmesi İçin Kullanılan Tespit Yöntemleri

2000'lerin başlarından ortalarına kadar geliştirilen ilk metodoloji, dolaylı analiz yöntemlerini kapsamaktadır. 2004 yılında esterlerin asit katalizli hidrolizini tamamlamak için yaklaşık 16 saat gerektiren bu yöntem, yalnızca 3- ve 2-MCPD konsantrasyonlarının belirlenmesini içeriyordu. Alkali transesterifikasyon yöntemleri ilk olarak 2008'de tanıtıldı ve tam hidroliz <10 dakika ile asidik koşullar altında gerekli olan uzun reaksiyon sürelerine duyulan ihtiyacı ortadan kaldırdı. Bununla birlikte, bu ilk yöntem Alman Yağ Bilimi Derneği (DGF) C-VI 17(10) tarafından benimsenmiştir. Bu yöntemde tuzlama maddesi olarak NaCl

kullanımı, serbest glisidolün serbest 3-MCPD'ye dönüşümünü kolaylaştırmıştır. Bu eksikliği gidermek için, transesterifikasyondan önce glisidil esteri ortadan kaldırmak amacıyla DGF C-VI 17(10)'a asidik bir ön-muamele (sülfürik asit/propanol) aşaması eklenmiştir. Bu yöntem, DGF C-III 18(09) B olarak kabul edildi ancak daha sonra glisidolün 3-MCPD'ye dönüştürülmesinden dolayı bağlı 3-MCPD'nin fazla elde edilmesiyle sonuçlandığı belirlendiğinde geri çekildi. Glisidil esterlerin istenmeyen 3-MCPD'ye dönüşümünü önlemek için glisidolün 3-MCPD'ye dönüştürülebilmesi için tuzlama işlemi sırasında NaBr (NaCl yerine) kullanımını içeren DGF C-VI 18(10) benimsenmiştir (Beekman vd., 2019).

Tek başına veya kromatografik tekniklerle birleştirilen MS tabanlı stratejilerin, yemeklik yağ ve ilgili gıda ürünlerinin kalite ve güvenlik değerlendirmesi için güçlü bir araç olduğu kanıtlanmıştır; TAG'ler, DAG'ler dahil olmak üzere yemeklik yağlarda çok sayıda endojen bileşen bulunmaktadır. Ayrıca, oksidasyon ürünleri (oksidlenmiş TAG'ler, alditler, ketonlar ve oksisteroller), polimerler, siklik ve epoksi bileşikler ve PAH'lar gibi kullanılmış yemeklik yağdan çok sayıda bozulma ürününün belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu bileşenlerin hem kalitatif hem de kantitatif yönden analiz edilmesi ayrıca hidroliz, oksidasyon, siklizasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının bozulma mekanizmalarına ilişkin kapsamlı bilgiler sağlar. Ek olarak, yağ numunelerinde çok düşük seviyelerde bulunan pestisitler ve plastikleştiriciler gibi xenobiyotik yapılar, tandem MS teknikleri kullanılarak verimli bir şekilde belirlenebilir. Çok değişkenli analizle birleştirildiğinde, MS tabanlı stratejiler ayrıca yenilebilir yağ örneklerinin belirlenmesi, doğrulanması ve izlenebilirliği hakkında bol miktarda bilgi sağlar (Cao vd., 2017).

3-MCPD esterlerinin miktarının belirlenebilmesi için birçok analiz yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemler; analiz prensiplerine göre dolaylı ve doğrudan analiz yöntemleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.



Şekil 3.7. 3-MCPD, 2-MCPD ve glisidil esterler için dolaylı ve doğrudan saptama yöntemlerinin ilkeleri (Beekman vd., 2019)

2.9.1 3-MCPD ve Glisidil Ester Düzeylerinin Doğrudan Analiz Yöntemleri ile Belirlenmesi

Dolaylı yöntemlerin zorlu seçiciliğine alternatif olarak MCPD ve glisidolün her bir yağ asidi esterinin ayrı ayrı ölçüldüğü doğrudan analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Bu analitik

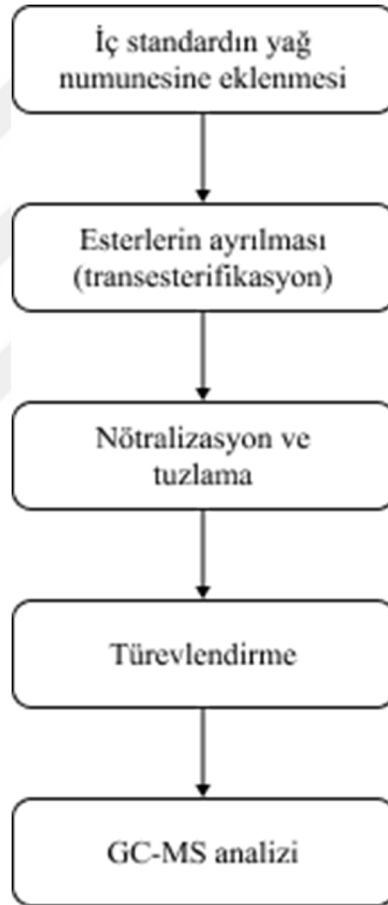
yaklaşım, tayin için gerekli olan yüksek sayıda standart bileşik dahil olmak üzere bazı dezavantajlar sunsa da analitlerin herhangi bir kimyasal modifikasyonundan kaçınan basit bir numune hazırlığı gerektirmesi kısmen kullanılmasını sağlamıştır (Ermacora ve Hrnčirik, 2014).

Farklı bileşiklerin tanımlanması ve miktarının belirlenmesi için yüksek performanslı sıvı kromatografi-kütle spektrometrisi (LC-MS / MS) kullanılmaktadır (MacMohan vd., 2013). Avantajları olmasına karşın doğrudan analiz yönteminde metodolojinin uygulanmasındaki zorluklar ile her bir MCPDE ve GE türü ayrı ayrı tanımlanıp nicelendirildiği için çok sayıda analitik standarda ihtiyaç duyulmaktadır (MacMohan vd., 2013). Bununla birlikte bileşiklerin yağlarda yağ asidi esterleri olarak mevcut olması, analizlerini önemli ölçüde karmaşıktırılmaktadır. Yenilebilir yağda 7 yağ asidinin kombinasyon halinde ortaya çıkması durumunda, nicel olarak 7 farklı GE olasılığına yol açacaktır. MCPD esterleri için bu, ölçülecek 7 olası 2-MCPD mono-ester ve 14 olası 3-MCPD mono-esterin yanı sıra 2-MCPD ve 3-MCPD için 28 olası diesterlere yol açacaktır. Bu nedenle olası tüm yağ asidi kombinasyonlarının saptanmasını sağlamak için hedeflenecek 84 farklı bileşiğe yol açacaktır. 3-MCPD ve GE'nin doğru bir şekilde belirlenmesi için birçok durumda ticari olarak mevcut olmayan ve laboratuvarın kendisi tarafından sentezlenmesi gereken çeşitli dahili standartlara ayrıca da ihtiyaç duyulması anlamına gelir (FEDIOL, 2019). Günümüzde doğrudan analiz yöntemlerinin kullanılması, dolaylı analiz yöntemlerinin kullanılmasına göre daha az yaygındır (EFSA,2013).

2.9.2 3-MCPD ve Glisidil Ester Düzeylerinin Dolaylı Analiz Yöntemleri ile Belirlenmesi

İndirek yöntemler, ayrı ayrı MCPD esterlerinin tek bir bileşiğe 3 veya 2-MCPD'ye dönüştürülmesine dayanır. Bu yöntemler, numuneye dahili standart eklenmesi, transesterifikasyon, nötralizasyon, türevlendirme ve kromatografik analiz gibi birkaç adımı içerir. Çok sayıda adım içerdiğinden, her adımdaki küçük farklılıklar, analitik yöntemin özgüllüğü, tekrarlanabilirliği ve doğruluğu üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. 3-MCPD analizleri için kullanılan transesterifikasyon asidik veya alkali koşullar altında ve enzimatik hidroliz (lipaz) altında katalize edilir. Nötralizasyon ise en çok kullanılan sodyum klorür, sülfat tuzları ve sodyum bromür olan karışımdan lipofilik bileşiklerin uzaklaştırılması için önemli bir adımdır. Dolaylı yöntemler, bu bileşiklerin düşük uçuculuğu ve yüksek polaritesi nedeniyle, miktar tayininden önce serbest 3-MCPD'nin türetilmesini gerektirir. Fenilboronik asit ve heptaflorobütirilimidazol genellikle türevlendirme reaktifleri olarak kullanılır (Albuquerque vd., 2019).

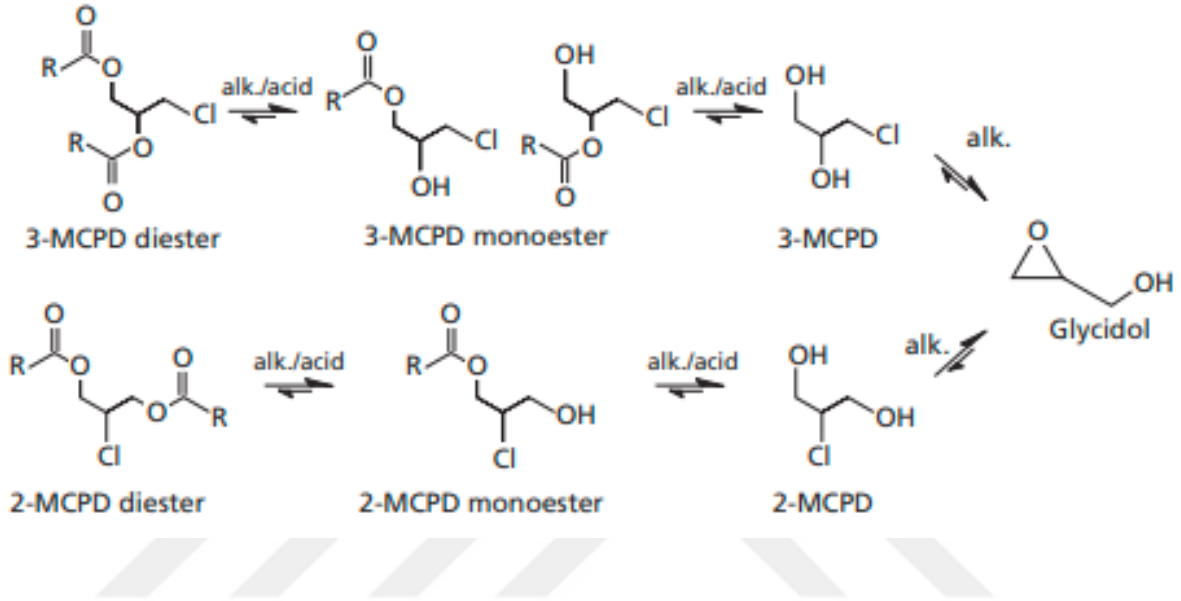
Son on yılda, ağırlıklı olarak 3-MCPD esterleri olmak üzere MCPD esterlerinin analizi için birkaç dolaylı yöntem geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Analitik protokollerdeki farklılıklara rağmen, bu yöntemler ortak adımlara sahiptir. Bunlar; numuneye iç standart eklenmesi, MCPD esterlerinin kimyasal veya enzimatik bölünmesi, reaksiyon karışımının nötrleştirilmesi ve çeşitli tuzlarla tuzlanması, serbest 2- ve 3-MCPD'nin türevlendirilmesi ve son adım olarak kromatografik ayırma ve GC-MS ile miktar tayini (Şekil 3.8.). Araştırmacılar, analitik protokolün her adımında küçük değişikliklerin bile analizin performansını önemli ölçüde etkileyebileceğini, bu adımların her birinin titizlikle tasarlanması ve optimize edilmesi gerektiğini ettiğini bildirmişlerdir. Bu nedenle dolaylı analizin tüm analitik adımlarının ayrıntılı olarak belirlenmesi gerekir (Ermacora ve Hrnčířík, 2014).



Şekil 3.8. MCPD esterlerinin dolaylı tespitine uygulanan adım dizisi (AOCS, 2013).

2.9.2.1 Esterlerin Ayrılması

Esterlerin ayrılması sıvı ve katı yağlarda bağlı MCPD'nin dolaylı analizinin ilk aşaması, yağ asitlerinin MCPD esterlerinden metanol varlığında esterleme (metanoliz) ile bölünmesidir. Bu şekilde 2-MCPD ve 3-MCPD serbest bırakılır ve TAG ile kısmi açılıgliseroller eşzamanlı olarak yağ asidi metil esterlerine ve GE dönüştürülür (Şekil 3.9.) (Ermacora ve Hrnčirik, 2014).



Şekil 3.9. Transesterifikasyon aşamasında meydana gelen ana kimyasal reaksiyonlar (Ermacora ve Hrnčirik, 2014).

Transesterifikasyon, 3-MCPDE, 2-MCPDE ve GE'nin ilgili serbest formlarında bölünmesi için kritik bir adımdır. Reaksiyonu katalize etmek için asit, alkali veya enzimler uygulanabilir. Alkali çözeltilerde 3-MCPD'nin düşük stabilitesi ve bozunması bazı yazarlar tarafından raporlanmıştır. Ayrıca, alkali koşullar altında, GE ve klorlu bileşiklerin varlığı, 3-MCPDE seviyelerinin fazla tahmin edilmesine neden olabilir. Alkali katalizli transesterifikasyonun aksine, asit kullanımında 3-MCPDE'nin bozulmadığı vurgulanmıştır. Enzimatik olarak katalize edilmiş transesterifikasyon ise *Candida rugosa* gibi bazı biyolojik sistemlerden lipazların kullanımını içerir ve alternatif bir strateji olarak seçilebilir (Arisseto vd., 2018).

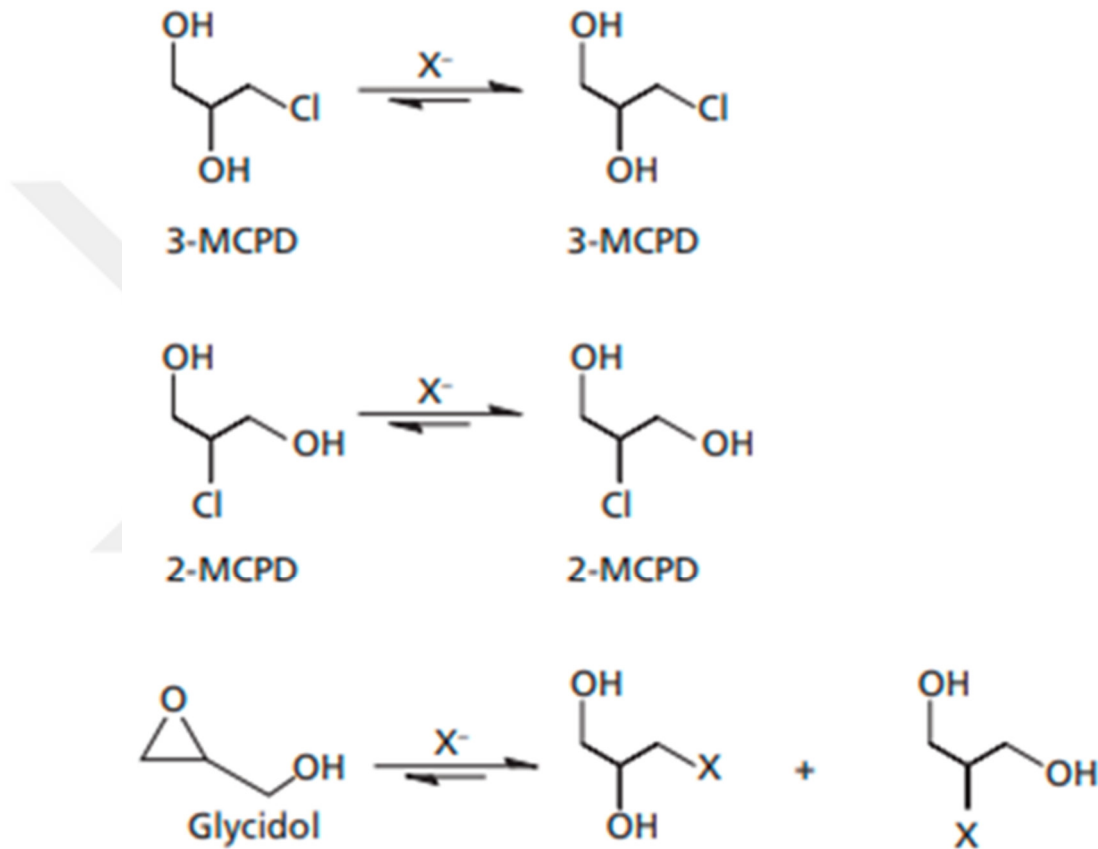
Alkali katalizli transesterifikasyonun en büyük avantajı kısa süresidir (tipik reaksiyon süresi 5–10 dakikadır). Ancak 3-MCPD alkali ortamda kararsızdır, hızla klorsuzlaşır ve GE'ye dönüştürülür. 3-MCPD'nin zaman içinde alkali katalize edilmiş transesterifikasyon koşulları altında hızlı bozunduğunu bildiren çalışmalar bulunmaktadır. Sonuç olarak, 2- ve 3-MCPD

arasındaki oran, alkalın transesterifikasyon sırasında 2-MCPD lehine kademeli olarak değişmektedir (3-MCPD daha hızlı bozulma gösterir). Uygulanan protokole bağlı olarak, bu yöntemler 2-MCPD ölçümünün güvenilirliğini olumsuz yönde etkileyebilir (DGF, 2009). Bununla birlikte, bu prosedürlerin en son revizyonu hali (DGF, 2011) önemli bir gelişmeleri içerse de bağlı 2-MCPD'nin miktarının yöntemin kapsamına dahil edilmesinden önce daha fazla optimizasyona ihtiyaç vardır. Ek olarak, alkali katalizli transesterifikasyonda 3-MCPD'nin azaltılmış geri kazanımı, bu prensibe dayalı yöntemlerin duyarlılığını doğal olarak etkiler. Bu adım sırasında 3-MCPD kaybını en aza indirmeye yönelik çözüm ise transesterifikasyon süresinin azaltılması ve yine de transesterifikasyonun tamamlanmasına izin verilmesidir (Ermacora ve Hrnčířík, 2014). Bu konuya odaklanan sistematik bir çalışmada (Hrnčířík vd., 2011), transesterifikasyon süresinin yöntemin gerçekliği üzerinde de bir etkisi olduğu bildirilmektedir. Kısa transesterifikasyon sürelerinde (1-2 dakika) bağlı bulunan 3-MCPD seviyeleri, daha uzun sürede elde edilenlerden %10-20 daha yüksek olduğu bildirilmektedir. 3-MCPD'nin istenmeyen bozunmasının bastırılmasıyla başa çıkmak için başka bir strateji, alkalın transesterifikasyon için daha hafif koşulların uygulanmasıdır. Kuhlmann (2011), seyreltilmiş bir transesterifikasyon reaktifi çözeltisi (sodyum hidroksit) ve düşük sıcaklık (-22 °C'nin altında) kombinasyonunu uzun bir transesterifikasyon süresinde (16-18 saat) uygulamıştır. Transesterifikasyon sırasında MCPD degradasyonunun bastırılması da bu yöntemle doğru bir şekilde ölçülen 2-MCPD esterlerinin analizi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu bildirilmektedir. Asit ortam, klorürlerin varlığında MCPD'nin ex-novo oluşumu riskini ortaya çıkaran nükleofilik ikame reaksiyonlarının oluşumunu da kolaylaştırır. Ek olarak, Ermacora ve Hrnčířík (2012) klorürlerin basit bir sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile numuneden kolayca elimine edilebileceğini göstermektedir. MCPD'nin yağlı asit esterlerinden ayrılması için başka bir seçenek, Hamlet ve Sadd (2004) tarafından önerildiği gibi enzimatik hidrolizdir.

2.9.2.2 Nötralizasyon ve Tuzlama

Bir sonraki aşama olan nötralizasyon ve tuzlama aşamasında, transesterifikasyon reaksiyonu bir nötrale edici ajan ilave edilerek durdurulur. Sodyum hidrojen karbonat, asitle katalize edilen transesterifikasyon durumunda kullanılırken, alkali katalizli transesterifikasyonu durdurmak için çeşitli asitler kullanılır. Transesterifikasyon reaksiyonu durdurulduktan sonra, bir sonraki adım tuzlamadır. Tuzla ayırmanın amacı, suda çözünür 2- ve 3-MCPD içeren sulu fazdan transesterifikasyon sırasında oluşan lipofilik bileşiklerin, özellikle yağ asidi metil esterlerinin ekstraksiyonunu kolaylaştırarak numuneyi saflaştırmaktır. Tuz

seçiminde sodyum klorür, sülfat tuzları ve sodyum bromür 3-MCPD'nin analizi için çeşitli literatür çalışmalarında önerilmektedir. Bu tuzlar, reaksiyon karışımına, nötrleştirmeden sonra veya nötralize edici ajan ile birlikte ilave edilir. Alkali transesterifikasyona ve sodyum klorür ile tuzlanmaya dayalı yöntemin yayınlanmasından kısa bir süre sonra, bu yöntem ile ölçülen bağlı 3-MCPD seviyesinin bazı örneklerde önemli ölçüde fazla hesaplandığı anlaşılmıştır. Bu fazla tahmin, numune hazırlama sırasında 3-MCPD'nin ex-novo oluşumundan kaynaklanmıştır (Ermacora ve Hrnčirik, 2014)..



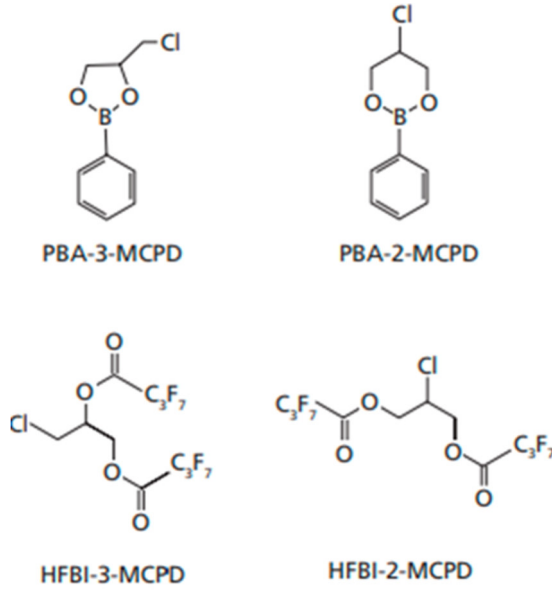
Şekil 3.10. Tuzlama aşaması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar (Ermacora ve Hrnčirik, 2014).

Nötralizasyon ve tuzlama işleminin bir sonraki adımında glisidol, 3-MCPD oluşturmak için sodyum klorür ile reaksiyona girer. Glisidolün halojenürlerle reaktivitesi ve bağlı glisidolün belirlenmesi için birkaç yöntem kullanılmaktadır. Yağ numunesinde GE varlığı, numune hazırlama sırasında kolayca 2 ve 3-MCPD'ye dönüştürülebildikleri için bağlı MCPD'nin alkali katalizli transesterifikasyonla doğru belirlenmesi için bir zorluk teşkil eder. GE dönüşümünden kaçınmak için iki alternatif strateji uygulanır. İlk strateji transesterifikasyondan önce GE'lerin ortadan kaldırılması ikincisi ise sodyum klorürün başka

tuzlarla ikame edilmesi. İlk seçenikle ilgili olarak numunenin asit ön muamelesi resmi yöntemle uygulanmış ancak GE eliminasyonunun eksik olduğu kanıtlandıktan sonra yöntem kullanılmamaya başlanmıştır. Sodyum bromür gibi klorür olmayan bir tuzun kullanımının daha etkili olduğu kanıtlanmıştır ancak bu yaklaşımda da karmaşık kimyadan ve 2- ile 3-MCPD kaybı oluşmaktadır. Alkali transesterifikasyonun kullanıldığı yöntemlerle karşılaştırıldığında, asitle katalize edilen transesterifikasyona dayalı yöntemler, tuz seçiminden veya tuzlama sırasında uygulanan koşullardan etkilenmez. GE, asitle katalize edilen transesterifikasyon sırasında (yani, tuzlamadan önce) geri çevrilemez şekilde bozulur ve bu nedenle MCPD esterlerinin belirlenmesine müdahale etmemektedir (Ermacora ve Hrnčirík, 2014).

2.9.2.3 Türevlendirme ve GC Analizi

Türevlendirme ve GC-MS analizi birkaç önemli avantaj sunar; yüksek hız, iyi çözünürlük, yüksek hassasiyet, uygun fiyat ve basit olan GC-MS arayüzünün kullanımı. Bununla birlikte GC'nin uygulama aralığı, analiz edilen bileşiklerdeki moleküler ağırlıkları, polariteleri ve termal stabiliteleri ile sınırlıdır. Hem 2- hem de 3-MCPD nispeten düşük uçuculuğa (248,5°C ve 213°C) ve yüksek polariteye (suda ve etanolde kolayca çözünür) sahiptir. Bunun yanında, 3-MCPD'nin düşük moleküler ağırlığı (110,5 g/mol), kütle tespitini zorlaştırır çünkü tanınan iyonlar arka planda kaldığından güvenilir bir şekilde ayırt edilemez. GC analizinden önce 3-MCPD'nin uçucu türevlere dönüştürülmesi bu sınırlamaların üstesinden gelinmesini sağlamıştır (Ermacora ve Hrnčirík, 2014).



Şekil 3.11. 2-MCPD ve 3-MCPD türevlerinin yapısı (Ermacora ve Hrnčirík, 2014).

Serbest 3-MCPD analizi için GC metodolojisi 1980'lerden beri gelişmektedir ve o zamandan beri çeşitli türetme teknikleri geliştirilmiştir. En yaygın türetme ajanı fenilboronik asit (PBA) ve N- (heptaflorobütiril) imidazoldür (HFBI). GC analizinden önce dioksaborolan türevi veya heptaflorobütiril ester türevi olmak üzere 3-MCPD'nin stabil bir uçucu türevinin oluşumu, analizin duyarlılığını büyük ölçüde geliştirir. Sıvı ve katı yağlarda bağlı MCPD'nin analizine her iki türetme tekniği de uygulanmış olsa da PBA mevcut tüm standart yöntemlerde kullanılan daha yaygın türetme reaktifidir. Türevlendirme çözeltisi tipik olarak, 2- ve 3-MCPD içeren (sulu) numune karışımına değişken miktarlarda eklenen aseton/su (19/1, v/v) içine doymuş bir PBA çözeltisi eklenmesi ile elde edilir. Türevlendirme reaksiyonu, oda sıcaklığında ultrasonik işleme gerçekleştirilir. Alternatif türetme koşulları, türetmiş numunede (reaksiyona girmemiş) PBA'nın çözünürlüğünü azaltmak için türevlendirme karışımının eklenmesinden önce analitlerin organik çözücülerle ekstraksiyonunu içerir (Ermacora ve Hrnčirík, 2014).

Weißhaar ve Perz (2010) çeşitli palm bazlı yağ örneklerinde glisidil palmitat ve glisidil stearatı tanımlayarak rafine sıvı ve katı yağlarda GE oluşumunu yakın zamanda doğrulanmıştır. Özellikle, alkali transesterifikasyona ve sodyum klorür ile tuzlanmaya dayalı protokollerin uygulanması, sürekli olarak daha yüksek bağlanmış 3-MCPD seviyelerinin saptanmasıyla sonuçlanmıştır. Alkali transesterifikasyon sırasında, glisidolün yağ asidi esterleri, bu koşullar altında stabil olan ve reaksiyon boyunca biriken serbest GE oluşturmak için bölünür. Nötralizasyon ve tuz atmanın bir sonraki adımı sırasında, glisidol, epoksit halkasına nükleofilik ilaveye uğrayarak reaktifleri tuzlamak için kullanılan tuzlarla reaksiyona girebilir. Tuzla

çökeltme reaktifi olarak sodyum klorür kullanıldığında, 2- ve 3-MCPD oluşur ve bu da numunedeki bu bileşiklerin gerçek seviyesinin fazla tahmin edilmesine neden olur.

Şu anda, MCPD esterlerinin ve GE rutin analizi için üç dolaylı yöntem kabul edilmekte ve kullanılmaktadır. Bunlar alkalın (standart veya hafif koşullar altında) veya asit transesterifikasyonuna, analitlerin fenilboronik asit ile türevlendirilmesine ve GC-MS analizine dayanmaktadır. 2008 yılından bu yana en yaygın kullanılan dolaylı yöntemler ve standartları Çizelge 3.17. gösterilmiştir.

Çizelge 3.17. 2008'den beri yayınlanan en yaygın dolaylı yöntemler (Ermacora ve Hrnčičřík, 2014).

	Yöntem Adı	Analiz Edilen Bileşikler	İç Standart	Transesterifikasyon Koşulları	Tuzlama	Açıklama
	Weißhaar methodu	3-MCPDE, GE toplamı	3-MCPD-d5	Ortam, 10 dk	NaCl (%20, w/v)	
Alkali	DGF C-VI 18 (09)- Seçenek A + Seçenek B	3-MCPDE, GE	3-MCPD-d5	Ortam, 10 dk	NaCl (%20, w/v)	Yöntem 2013 yılında geri çekildi
	BfR methodu 82 FC-009-01 ve 02	3-MCPD-E	3-MCPD-d5	Ortam, 9-10 dk	(NH ₄) ₂ SO ₄ (%40, w/v)	
Alkali (devamı)	DGF methodu C-VI 18 (10) Seçenek A + Seçenek B	3-MCPDE, GE	3-MCPD-diE-d5	Ortam, 3,5-5,5 dk	Seçenek A: NaCl (%20, w/v) Seçenek B: NaBr (%60, w/v)	AOCS Cd 29c-13
Alkali (hafif)	SGS 3-in-1 methodu Alikot A+ Alikot B	2 ve 3-MCPDE, GE	3-MCPD-diE-d5 2-MCPD-diE-d5 3-MCPD-d5 2-MCPD-d5 GE-d5	-22/-25° C, 16 saat	NaBr (%60, w/v)	AOCS Cd 29b-13
	ICT methodu	3-MCPDE	3-MCPD-d5 veya 3-MCPD-diE-d5	40° C, 16 saat	NaCl (%20, w/v)	
Asit	BfR methodu 82 FC-008-02 3-	3-MCPDE	3-MCPD-d5	Ortam, çalkalanma altında 2 saat + 40° C, 16 saat	(NH ₄) ₂ SO ₄ (%40 w/v)	

	Nestlé methodu	2 ve 3- MCPDE	3-MCPD-E-d5 3-MCPD-d5	40° C, 16 saat	NaCl (doymuş)	
	Unilever standart methodu	2 ve 3- MCPDE	3-MCPD-diE- d5	40° C, 16 saat	Na2SO4 (%20, w/v)	
	Unilever karma methodu	2 ve 3- MCPDE, GE	3-MCPD-diE- d5 GE-d5	40° C, 16 saat	Na2SO4 (%20, w/v)	AOCS Cd 29a-13
	Lipaz (Aspergillus oryzae)	2 ve 3- MCPDE	3-MCPD-d7	23° C, 24 saat	-	
Enzim atik	Lipaz (Candida antarctica)	2 ve 3- MCPDE	3-MCPD-diE- d5 2-MCPD- diE-d5	40° C, 16 saat	NaBr (%30, w/v)	
	Lipaz (Candida rugosa)	3-MCPD- E ve GE	3-MCPD-d5 3-MBPD-d5	Ortam, 30 dk	NaBr (%35, w/v)	

E: ester, diE:diester

Günümüzde ağırlıklı olarak kullanılan 3 dolaylı yöntem bulunmaktadır ve 2014 yılında Avrupa Komisyonu tarafından bu yöntemlerin kullanılması tavsiye edilmiştir. Bu yöntemler; AOCS Resmi Yöntemi Cd 29a-13 (Unilever yöntemi), AOCS Resmi Yöntemi Cd 29b-13 (3-in-1), AOCS Resmi Yöntemi Cd 29c-13 (DGF C-VI 18 (10) (FEDIOL, 2019).

2.9.2.4 DGF C-VI 18 (10) Yöntemi

DGF C-VI 18 (10), rafine edilmiş veya rafine edilmemiş bitkisel sıvı ve katı yağlarda ester bağlı 3-MCPD ve GE'nin hızlı tayini için kullanılır. Son çalışmalar hayvansal yağlar, kullanılmış kızartma yağları ve katı yağlar için de kullanılabileceğini ancak bu matrislerin analizinden önce bir doğrulama çalışması yapılması gerektiği belirtilmiştir (FEDIOL, 2019).

Bu yöntem yenilebilir sıvı ve katı yağlarda 3-MCPD esterlerinin ve GE'nin miktarının belirlenmesi için diferansiyel bir analize dayanmakta olup geçerli olarak kullanılmaktadır ve A ile B kısmı olmak üzere 2 bölüme dayanır (DGF, 2011).

Birinci kısım (A), estere bağlı 3-MCPD ve estere bağlı GE toplamının belirlenmesine izin verirken, ikinci kısım (B) sadece estere bağlı 3-MCPD'yi belirler. Her iki tahlil, oda sıcaklığında gerçekleştirilen bir alkalik katalizli alkoliz ile ester bağlı formdan hedef analitler

3-MCPD ve GE salınmasına dayanır. Deney A; Yağ numunesinin bir alikotu, tert-butil metil eter içerisinde çözündürülür ve dahili standart ilave edilir. Alkalin transesterifikasyon, bir metanolik sodyum hidroksit (%2, m/v) veya sodyum metoksit (%2,5 m/v) solüsyonu ile reaksiyon yoluyla oda sıcaklığında 3,5-5,5 dakika boyunca gerçekleştirilir. Reaksiyon karışımı, glisidolün aynı anda 2- ve 3-MCPD'ye dönüşümünü indükleyen asitleştirilmiş bir sodyum klorür çözeltisinin (%20, m/v) eklenmesiyle nötralize edilir. Alkalin transesterifikasyon sırasında oluşan yağ asidi metil esterleri, izo-heksan ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile numune karışımından ayrılır ve atılır. Hem 2- hem de 3-MCPD, bir dietil eter ve etil asetat (3/2, v/v) karışımı ile ekstrakte edilir ve fenilboronik asit ile türevlendirilir (Ermacora ve Hrnčirik, 2014). Organik çözücülerin buharlaştırılmasından sonra, kalıntı (2- ve 3-MCPD türevlerini içeren), GC-MS analizinden önce izo-oktan içinde çözülür. 3-MCPD esterlerinin ve GE'nin miktarının belirlenmesi, 3-MCPD / 3-MCPD-d5 sinyal oranına dayanır. Deney B: Yağ numunesinin ikinci bir alikotu, tert-butil metil eter içinde çözülür, dahili standart (pentadeuterated 1,2-dipalmitoyl-3-MCPD) numuneye eklenir ve elde edilen karışım alkalin transesterifikasyona tabi tutulur (Deney A'da kullanılan protokole göre). Reaksiyonun tamamlanması üzerine, numune karışımı, reaktif olarak klorürsüz tuzlar (sodyum bromür) içeren bir asit solüsyonunun eklenmesiyle nötralize edilir. Kullanılan tuza bağlı olarak glisidol, miktarı belirlenmeyen ve 3-MCPD esterlerinin belirlenmesine müdahale etmeyen farklı klorlanmamış türevlere (sodyum bromür kullanıldığında 2- ve 3-MBPD) dönüştürülür. GC-MS analizinden önce analitlerin örnek saflaştırılması ve türevlendirilmesinin sonraki aşamaları, Deney A'da kullanılan prosedürün aynısına göre gerçekleştirilir. Son olarak, örneğin GE içeriği, her iki testin (A – B) farkıyla bulunur ve GE'den 3-MCPD'ye dönüşüm oranı belirlendiğinde hesaplanabilir (Fiebig, 2011).

2.9.2.5 SGS 3-in-1 Yöntemi

"3'ü 1 arada" yöntemi olarak da bilinen bu yöntem, yenilebilir sıvı ve katı yağlarda 2- ve 3-MCPD esterlerinin ve GE belirlenmesi için kullanılır ve ester türevlerinden MCPD ve glisidolün yavaş alkalin salınımına dayanır. Glisidol daha sonra 3-MBPD'ye dönüştürülür ve dahili standartların kullanımında farklılık gösteren iki numune hazırlığından oluşur. Her iki kısım da ester bağlı 2-MCPD ve 3-MCPD'nin belirlenmesi için kullanılabilir. Kısım A'da, ester bağlı glisidol için bir ön sonuç belirlenir. Numunede bulunan 3-MCPD, numune hazırlama ile bir dereceye kadar indüklenmiş glisidole dönüştürüleceğinden, kısım B, daha sonra kısım A'nın ön glisidol sonucundan çıkarılan bu indüklenmiş glisidol miktarını ölçmeye yarar. Kısım B

ayrıca alkalın transesterifikasyon sırasında 2- ve 3-MCPD esterlerinin glisidole dönüşüm oranını hesaplamak için de kullanılır (Fiebig, 2011).

Yağ numunesinin bir bölümü dietil eter içinde çözülür, dahili standartlar (pentadeuteratlı 2- ve 3-MCPD ve pentadeuteratlı glisidil ester) eklenir ve numune karışımı -22°C/-25°C'ye soğutulur. Alkalın transesterifikasyon reaksiyonu, metanol (%0,25, m/v) içinde seyreltilmiş bir sodyum hidroksit çözeltisi ile 16 saat boyunca aynı sıcaklıkta (-22 °C/-25°C) gerçekleştirilir. Reaksiyon, glisidolün 2- ve 3-MBPD'ye dönüştürülmesini sağlayan sodyum bromür çözeltisinin (%60, m/v) eklenmesiyle durdurulur (Ermacora ve Hrnčirik, 2014). Numune karışımı daha sonra izo-heksan ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile saflaştırılır ve analitler, fenilboronik asit ile türetilmiş dietil eter/etil asetat (3/2, v/v) ile ekstrakte edilir ve bir GC-MS sistemine enjekte edilir. 2-MCPD ve 3-MCPD tek adımda birlikte ölçülür (FEDIOL, 2019).

2.9.2.6 Unilever Kombine Yöntem

Unilever Kombine yöntem, GE'lerin MBPD monoesterlerine dönüştürüldüğü ve ardından serbest analitler 2-MCPD, 3-MCPD ve 3-MBPD'ye dönüştürülen tek bir numune hazırlamaya dayanır ve yavaş asit katalizli alkoliz ile salınır. 3-MBPD, bağlı glisidolün gerçek içeriğini temsil eder. Bu yöntem yenilebilir rafine edilmiş veya rafine edilmemiş bitkisel sıvı ve katı yağlarda ester bağlı 2-MCPD, 3-MCPD ve GE tayini için uygulanabilir. Bununla birlikte hayvansal yağlar, kullanılmış kızartma yağları ve katı yağlar için de uygulanmıştır ancak bu matrislerin analizinden önce bir validasyon çalışması yapılması gerekmektedir (FEDIOL, 2019)

Prosedür ise yağ numunesinin, tetrahidrofuranda içinde çözülmesi ve iç standartlar ilave edilmesi ile başlanır. Numune hazırlamanın ilk aşamasında GE'ler, asitleştirilmiş bir sodyum bromür çözeltisinin (%0,1 m/v) eklenmesi 2- ve 3-MBPD monoesterlerine dönüştürülmesi ile başlanır. Dönüşüm verimini maksimize etmek için reaksiyon 50°C'de 15 dakika süreyle yürütülür. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından 2- ve 3-MCPD esterlerini ve 3-MBPD esterlerini içeren organik faz ayrılır ve kuruyana kadar buharlaştırılır. Kalıntı tetrahidrofuranda içinde çözülür ve asit transesterifikasyon bir asit alkollü solüsyonun (%1,8, v/v, metanol içinde sülfürik asit) eklenmesiyle başlatılır (Ermacora ve Hrnčirik, 2014). 40°C'de 16 saat sonra numune karışımı nötralize edilir ve transesterifikasyon sırasında oluşan yağlı asit metil esterlerinin uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak için bir sodyum sülfat sulu çözeltisi (%20 m/v) ilave edilir. Saflaştırılmış numune, GC-MS analizinden önce, fenilboronik asit (PBA) ile

türevlendirilir ve GC-MS ile belirlenmesi yapılır. 2-MCPD, 3-MCPD ve 3-MBPD tek adımda birlikte ölçülür (FEDIOL, 2019).

Sonuç olarak üç resmi yöntemin tümü çeşitli yeterlilik testlerinde güvenilirliğini kanıtlamıştır. Üç yöntemin de artıları ve eksileri vardır. Unilever ve 3'ü 1 arada yöntemleri, GE'nin kendisini ölçebilme avantajıyla çok doğru sonuçlar sağlayabilir. Öte yandan, her ikisinin de oldukça uzun analiz süreleri vardır (16 saatten fazla). DGF C-VI 18 (10) ise çok kısa analiz süresine (1,5-2 saat) sahip olma avantajına sahiptir. Bu yöntemin dezavantajı ise GE'nin ölçümü kendi başına hesaplamak yerine iki alt örnekten çıkarılarak elde edilmesidir (FEDIOL, 2019).



3. SONUÇ VE ÖNERİLER

3-monokloropropan-1,2-diol (MCPD), 2-monokloropropan-1,3-diol (2-MCPD) ve esterleri ile glisidil esterleri, rafine bitkisel yağlarda yüksek seviyelerde bulunan gıda kontaminantlarıdır. 3- ve 2-MCPD ve esterleri, tahıl malzemelerinin hidroklorik asit hidrolizi sırasında asidin lipidlerle reaksiyona girmesiyle oluşur. Ayrıca, düşük nemli tahıl bazlı gıdaların pişirilmesi gibi yüksek sıcaklık gerektiren gıda işleme prosesleri sırasında da oluşturmaktadırlar. 3- ve 2-MCPD esterleri ile glisidil esterler, yemeklik yağ rafinasyonunun koku giderme adımı sırasında, yağda doğal olarak bulunan klorürün reaksiyonundan meydana gelmektedir.

Azaltma çalışmaları ile ilgili olarak ise 3-MCPD esterlerinin ve GE'nin oluşumu; klorür, DAG ve MAG gibi öncülerden ve sıcaklık ile pH gibi parametrelerden büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle bazı öncüllerin birikiminden kaçınılmalı ve/veya proses sırasında oluşumu engellenmelidir. Azaltma adımları özellikle palm yağı üretim zincirinin tamamı için uygulanmalıdır. İstenmeyen reaksiyonları en aza indirmek ve 3-MCPD ve GE'nin oluşmamasını sağlamak için ilk adım, yağın ekstraksiyonundan önce öğütme aşamasında öncülerini uzaklaştırmak (örneğin klorsuz su kullanmak), ardından ikinci adım olarak ise uygun yöntem ve koşulları seçmektir. Son aşama, optimum sıcaklık ve hız ile koku gidermeyi iyileştirmektir.

Literatürde geçen gıda gruplarına yapılan analizlerin az olması sebebiyle gelecekteki çalışmalarda 3-, 2-MCPD ve glisidol ile potansiyel olarak kontamine olmuş tüm gıda gruplarından numunelerin analizlere dahil edilmesi gerekmektedir. Analiz edilen her bir gıda için serbest ve ester bağlı olmak üzere her iki formdan elde edilen değerler ölçülmelidir. Bununla birlikte 2-MCPD'nin etki mekanizması araştırılmalıdır. Nicel risk değerlendirmesine bir temel sağlamak için ise 2-MCPD'nin uzun vadeli toksisite testi gerekmektedir.

Ülkemizdeki çalışmalara bakıldığında farklı gıda ürünlerine göre çeşitliliğin artırılarak (örneğin bebek mamaları, ek gıdalar) farklı gıda ürünlerinin 3-MCPD, 2-MCPD ve GE değerleri kontrol edilmediği görülmüştür. Bununla birlikte Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde sadece hidrolize bitkisel protein ve soya sosu için maksimum limitler belirlenmiştir. Bu maksimum limitlere bir an önce güncel çalışmalar ışığında farklı gıda ürünleri eklenmelidir.

Metabolik çalışmalar MCPD, glisidol ve bunların esterlerinin organizmada potansiyel olarak hızlı bir şekilde metabolize edildiğini göstermektedir. 3- ve 2-MCPD esterlerinin organa

özgü toksik etkileri ve moleküler mekanizmaları için daha fazla bilgiye ihtiyaç vardır. Bu, 3-ve 2-MCPD esterlerinin olası farklı toksik etkileri ile moleküler mekanizmalarını ve sayı, zincir uzunluğu ve yağ asitlerinin doyma derecesinin toksik etkiler üzerindeki etkilerini (yapı-toksisite ilişkileri) içerir. Organa özgü toksik etkiler ve moleküler mekanizmalar, maruz kalmalarının yeni biyobelirteçleri için gelecekteki omik çalışmalarını ve yeni potansiyel toksik metabolitlerinin tanımlanmasını da içerebilir. Bilgiler, genel risk değerlendirmesi ve bu toksik madde grubu için potansiyel düzenleme kılavuzlarının oluşturulması için çok önemlidir.



KAYNAKLAR

- Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian journal of petroleum*, 25(1), 107-123.
- Ahn, Y., Choi, S., & Kwak, S. Y. (2020). Remarkable effect of deprotonation on adsorption of 3-MCPD and glycidol on carboxylated Fe-MIL-88s. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104456.
- Aladedunye, F. (2016). Toxic contaminants of thermo-oxidatively processed edible oils/fats. *Lipid Technology*, 28(7), 117-121.
- Albuquerque, T. G., Costa, H. S., Silva, M. A., & Oliveira, M. B. P. (2020). Are chloropropanols and glycidyl fatty acid esters a matter of concern in palm oil?. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 494-514.
- Albuquerque, T. G., Costa, H. S., Silva, M. A., & Oliveira, M. B. P. (2019). Are chloropropanols and glycidyl fatty acid esters a matter of concern in palm oil?. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 494-514.
- Almoselhy, R. I., Eid, M. M., El-Baset, A., Salah, W., & Aboelhassan, A. F. (2021). Determination of 3-MCPD in some Edible Oils using GC-MS/MS. *Egyptian Journal of Chemistry*, 64(3), 1639-1652.
- American Oil Chemists' Society (AOCS). Determination of bound monochloropropanediol-(MCPD-) and bound 2, 3-epoxy-1-propanol (glycidol-) by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). In: *Official methods and recommended practices of the AOCS*. Urbana (IL): AOCS; 2013
- Anonim. 2012a. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği.
- Arisseto, A. P., Marcolino, P. F. C., & Vicente, E. (2014). Determination of 3-monochloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in Brazilian vegetable oils and fats by an in-house validated method. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(8), 1385-1392.
- Arisseto, A. P., Marcolino, P. F. C., Vicente, E., & Sampaio, K. A. (2013). Ésteres de cloropropanóis e de glicidol em alimentos. *Química Nova*, 36(9), 1406-1415.
- Arisseto, A. P., Silva, W. C., Scaranelo, G. R., & Vicente, E. (2017). 3-MCPD and glycidyl esters in infant formulas from the Brazilian market: Occurrence and risk assessment. *Food control*, 77, 76-81.
- Arisseto, A. P., Silva, W. C., Tivanello, R. G., Sampaio, K. A., & Vicente, E. (2018). Recent advances in toxicity and analytical methods of monochloropropanediols and glycidyl fatty acid esters in foods. *Current opinion in food science*, 24, 36-42.
- Assar, S. H., Moloney, C., Lima, M., Magee, R., & Ames, J. M. (2009). Determination of N ε-(carboxymethyl) lysine in food systems by ul

- 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.
- Bansal, V., & Kim, K. H. (2015). Review of PAH contamination in food products and their health hazards. *Environment international*, 84, 26-38.
- Barocelli, E., Corradi, A., Mutti, A., & Petronini, P. G. (2011). Comparison between 3-MCPD and its palmitic esters in a 90-day toxicological study. *EFSA Supporting Publications*, 8(9), 187E.
- Becalski, A., Feng, S., Lau, B. P., & Zhao, T. (2015). A pilot survey of 2-and 3-monochloropropanediol and glycidol fatty acid esters in foods on the Canadian market 2011–2013. *Journal of Food Composition and Analysis*, 37, 58-66.
- Becalski, A., Halldorson, T., Hayward, S., & Roscoe, V. (2016). Furan, 2-methylfuran and 3-methylfuran in coffee on the Canadian market. *Journal of Food Composition and Analysis*, 47, 113-119.
- Beekman, J. K., Granvogl, M., & MacMahon, S. (2019). Analysis and occurrence of MCPD and glycidyl esters in infant formulas and other complex food matrices. In *Food-borne toxicants: Formation, analysis, and toxicology* (pp. 67-90). American Chemical Society.
- Belkova, B., Chytilova, L., Kocourek, V., Slukova, M., Mastovska, K., Kyselka, J., & Hajslova, J. (2021). Influence of dough composition on the formation of processing contaminants in yeast-leavened wheat toasted bread. *Food Chemistry*, 338, 127715.
- Berg, I., 2013. Mitigation of glycidyl and 3-MCPD esters in vegetable oils and fats. In: Presentation at the 8th International Fresenius Conference on Contaminants and Residues in Food, Köln, Germany
- BfR, 2012. 3-MCPD-Fettsäureester in Lebensmitteln. Opinion 006/2013. <http://www.bfr.bund.de/cm/343/3-mcpdfettsaeureester-in-lebensmitteln.pdf>.
- Boon, P. E., & te Biesebeek, J. D. (2016). Preliminary assessment of dietary exposure to 3-MCPD in the Netherlands.
- 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.
- Cao, G., Ruan, D., Chen, Z., Hong, Y., & Cai, Z. (2017). Recent developments and applications of mass spectrometry for the quality and safety assessment of cooking oil. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 96, 201-211.
- Cd, J. O. C. S. (2019). FEDIOL overview of available analytical methods for MCPD esters and glycidyl esters determination.
- Chen, G., & Smith, J. S. (2015). Determination of advanced glycation endproducts in cooked meat products. *Food chemistry*, 168, 190-195.

- 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.
- Commission of the European Communities, (2001). Commission Regulation (EC) No. 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities.
- Commission Regulation (EC) (2021, 7 Mart), <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32020R0685>
- Craft, B. D., & Nagy, K. (2012). Mitigation of MCPD-ester and glycidyl-ester levels during the production of refined palm oil. *Lipid Technology*, 24(7), 155-157.
- Delgado-Andrade, C., Seiquer, I., Haro, A., Castellano, R., & Navarro, M. P. (2010). Development of the Maillard reaction in foods cooked by different techniques. Intake of Maillard-derived compounds. *Food Chemistry*, 122(1), 145-153.
- 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.
- Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft DGF Standard Method C-VI 18 (2011) Fatty-acid-bound 3-chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) and 2,3-epoxypropane-1-ol (glycidol). Determination in oils and fats by GC/MS (Differential measurement). Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (Germany)
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (2015). Scientific opinion on acrylamide in food. *Efsa Journal*, 13(6), 4104.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (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), e04426.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Knutsen, H. K., Alexander, J., Barregård, L., Bignami, M., Brüschweiler, B., ... & Hogstrand, C. (2018). Update of the risk assessment on 3-monochloropropane diol and its fatty acid esters. *EFSA Journal*, 16(1), e05083.
- Elmas, A. (2016). Palm Yağında 3-MCPD ve Glisidol Esterleri Oluşumunun Önlenmesi ya da Azaltılması İçin Uygun Proses Şartlarının Belirlenmesi (Yüksek lisans tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=aEzj_IdWAsjiSAfK3qwrBhKqeQ658uwsnqpJFBs_ItB7FxFkCTtE22TxFkPF8IiJ
- Emektar, K., Erdoğan, M. N. K., & Tekin, A. (2020). Bitkisel Yağlarda 3-Monokloropropan-1, 2-diol (3-MCPD) ve Glisidil Esterleri Oluşumu ve Azaltılması. *Akademik Gıda*, 18(1), 96-104.
- Ermacora, A., & Hrnčirik, K. (2014). Indirect detection techniques for MCPD esters and glycidyl esters. In *Processing Contaminants in Edible Oils* (pp. 57-90). AOCS Press.

- Esselen, M., & Schrenk, D. (2012). Toxicants in foods generated by non-thermal processes. In *Chemical Contaminants and Residues in Food* (pp. 250-285). Woodhead Publishing.
- European Food Safety Authority, 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food - scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *EFSA J.* 6 (8), 724–n/a
- European Food Safety Authority. (2013). Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. *EFSA Journal*, 11(9), 3381.
- Fang, H., Wang, L., Zhang, S., Liu, H., & Li, J. (2014). Advanced glycation end products (AGEs) formation in high protein foods processing model system. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 14(2), 28-34.
- FDA. 2013. CPG Sec 500.500 guidance levels for 3-MCPD (3-chloro-1,2-propanediol) in acid-hydrolyzed protein and Asian-style sauces. Erişim Adresi: <https://www.fda.gov/food/chemical-contaminants-food/acrylamide>
- FDA. 2016. CPG Sec 500.500 guidance levels for 3-MCPD (3-chloro-1,2-propanediol) in acid-hydrolyzed protein and Asian-style sauces. Erişim Adresi: <https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/guidance-industry-acrylamide-foods>
- Fiebig, H. J. (2011). Determination of ester-bound 3-chloro-1, 2-propanediol and glycidol in fats and oils—a collaborative study. *European journal of lipid science and technology*, 113(3), 393-399.
- Garballo-Rubio, A., Soto-Chinchilla, J., Moreno, A., & Zafra-Gómez, 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.
- Gensberger, S., Mittelmaier, S., Glomb, M. A., & Pischetsrieder, M. (2012). Identification and quantification of six major α -dicarbonyl process contaminants in high-fructose corn syrup. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 403(10), 2923-2931.
- Ghosal, D., Ghosh, S., Dutta, T. K., & Ahn, Y. (2016). Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Frontiers in microbiology*, 7, 1369.
- Gibon, V., De Greyt, W., & Kellens, M. (2007). Palm oil refining. *European journal of lipid science and technology*, 109(4), 315-335.
- Goh, K. M., Wong, Y. H., Abas, F., Lai, O. M., Cheong, L. Z., Wang, Y., ... & Tan, C. P. (2019a). Effects of shortening and baking temperature on quality, MCPD ester and glycidyl ester content of conventional baked cake. *LWT*, 116, 108553.
- Goh, K. M., Wong, Y. H., Ang, M. Y., Yeo, S. C. M., Abas, F., Lai, O. M., & Tan, C. P. (2019b). Comparison assessment between SIM and MRM mode in the analysis of 3-MCPD ester, 2-MCPD ester and glycidyl ester. *Food Research International*, 121, 553-560.
- Goldberg, T., Cai, W., Peppas, M., Dardaine, V., Baliga, B. S., Uribarri, J., & Vlassara, H. (2004). Advanced glycoxidation end products in commonly consumed foods. *Journal of the American Dietetic Association*, 104(8), 1287-1291.

- Graziani, G., Gaspari, A., Chianese, D., Conte, L., & Ritieni, A. (2017). Direct determination of 3-chloropropanol esters in edible vegetable oils using high resolution mass spectrometry (HRMS-Orbitrap). *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34(11), 1893-1903.
- Guillén, M. D., & Goicoechea, E. (2008). Toxic oxygenated α , β -unsaturated aldehydes and their study in foods: A review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 48(2), 119-136.
- Gulen, S., Turan, S., Kiralan, M., & Ramadan, M. F. (2020). Quality characteristics, lipid oxidation parameters and 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) content of Doner kebab during the cooking process. *Arch Lebensmittelhyg*, 71, 159-165.
- Gündüz, A. O. (2020). Türkiye’de Satışa Sunulan Bazı Yağlarda 3-MCPD ve Glisidil Esterleri ile Bazı Oksidasyon Parametrelerinin Belirlenmesi (Yüksek lisans tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=mpy6uk13n_aXD6gY6ymJOA&no=r1kj_ngaGkbxUSLcOjCx4Q
- 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.
- Hamlet, C. G., Sadd, P. A., & Gray, D. A. (2004, March). Chloropropanols And Their Esters In Baked Cereal Products. In *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society* (Vol. 227, Pp. U38-U38). 1155 16th St, Nw, Washington, Dc 20036 Usa: Amer Chemical Soc.
- Hamzalıoğlu, A., & Gökmen, V. (2020). Potential reactions of thermal process contaminants during digestion. *Trends in Food Science & Technology*.
- Hew, K. S., Khor, Y. P., Tan, T. B., Yusoff, M. M., Lai, O. M., Asis, A. J., ... & Tan, C. P. (2021). Mitigation of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters and glycidyl esters in refined palm oil: A new and optimized approach. *LWT*, 139, 110612.
- Hidalgo, F. J., & Zamora, R. (2005). Interplay between the maillard reaction and lipid peroxidation in biochemical systems. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1043(1), 319-326.
- Hori, K., Hashimoto, Y., Itani, A., Okada, T., & Tsumura, K. (2021). Effects of neutralization combined with steam distillation on the formation of monochloropropanediol esters and glycidyl esters in palm oil under laboratory-scale conditions. *LWT*, 139, 110783.
- 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.

- Hull, G. L., Woodside, J. V., Ames, J. M., & Cuskelly, G. J. (2012). Nε-(carboxymethyl) lysine content of foods commonly consumed in a Western style diet. *Food Chemistry*, 131(1), 170-174.
- Hung, W. C., Peng, G. J., Tsai, W. J., Chang, M. H., Liao, C. D., Tseng, S. H., ... & Cheng, H. F. (2017). Identification of 3-MCPD esters to verify the adulteration of extra virgin olive oil. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 10(3), 233-239.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. (2018). Red meat and processed meat.
- International Food Research Policy Institute, (2021, 5 Mart), <https://www.ifpri.org/topic/food-security>
- Jędrkiewicz, R., Głowacz, A., Gromadzka, J., & Namieśnik, 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.
- Joint, F. A. O., WHO Expert Committee on Food Additives, & World Health Organization. (2011). *Safety evaluation of certain contaminants in food: prepared by the Seventy-second meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)*. World Health Organization.
- Kalkan, O., Topkafa, M., & Kara, H. (2021). Determination of effect of some parameters on formation of 2-monochloropropanediol, 3-monochloropropanediol and glycidyl esters in the frying process with sunflower oil, by using central composite design. *Journal of Food Composition and Analysis*, 96, 103681.
- Kamikata, K., Vicente, E., Ariseto-Bragotto, A. P., de Oliveira Miguel, A. M. R., Milani, R. F., & Tfouni, S. A. V. (2019). Occurrence of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidyl esters in extra virgin olive oils, olive oils and oil blends and correlation with identity and quality parameters. *Food control*, 95, 135-141.
- Karabulut, M. (2015). Rafinasyon Kademelerinin 3-MCPD ve Glisidol Esterleri Oluşumu Üzerine Etkisi (Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, İzmir). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=sY7m19PfcL6F1NUw-cr80KvmPfwHsMzqzdYozuwrTBJOhl_a5G0TGdI9lxBTaej
- Karsulinova, L., FoLpreChtoVá, B., Dolezal, M., DoStáLoVá, J., & Velisek, J. (2007). Analysis of the lipid fractions of coffee creamers, cream aerosols, and bouillon cubes for their health risk associated constituents. *Czech Journal of Food Sciences*, 25(5), 257.
- Khosrokhavar, R., Dizaji, R., Nazari, F., Sharafi, A., Tajkey, J., & Hosseini, M. J. (2021). The role of PGC-1α and metabolic signaling pathway in kidney injury following chronic administration with 3-MCPD as a food processing contaminant. *Journal of food biochemistry*, 45(6), e13744.
- Kirimker, S. E., Turksoy, S., & Kabak, B. (2020). Assessment of dietary exposure to deoxynivalenol and fumonisin in the population of infants and toddlers in Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 140, 111304.

- 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.
- Kuhlmann, J. (2016). Analysis and occurrence of dichloropropanol fatty acid esters and related process-induced contaminants in edible oils and fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(3), 382-395.
- Lang, J., Celotto, C., & Esterbauer, H. (1985). Quantitative determination of the lipid peroxidation product 4-hydroxynonenal by high-performance liquid chromatography. *Analytical biochemistry*, 150(2), 369-378.
- Lineback, D. R., & Stadler, R. H. (2009). Introduction to food process toxicants. *Process-induced food toxicants: occurrence, formation, mitigation and health risks*. Wiley, Hoboken, NJ, USA, 3-19.
- Liu, P. W., Li, C. I., Huang, K. C., Liu, C. S., Chen, H. L., Lee, C. C., ... & Chen, R. J. (2021). 3-MCPD and glycidol coexposure induces systemic toxicity and synergistic nephrotoxicity via NLRP3 inflammasome activation, necroptosis, and autophagic cell death. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124241.
- Luevano-Contreras, C., & Chapman-Novakofski, K. (2010). Dietary advanced glycation end products and aging. *Nutrients*, 2(12), 1247-1265.
- MacMahon, S. (2016). Contaminants in Food Lipids. *Functional Dietary Lipids*, 195-222..
- MacMahon, S., & Beekman, J. (2019). 3-Chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD), 2-chloro-1, 3-propanediol (2-MCPD) and glycidyl esters in infant formula: a review. *Current Opinion in Food Science*, 30, 67-72.
- MacMahon, S., Begley, T. H., & Diachenko, G. W. (2013). Occurrence of 3-MCPD and glycidyl esters in edible oils in the United States. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(12), 2081-2092.
- Mathisen, G. H., Alexander, J., Fæste, C. K., Husøy, T., Knutsen, H. K., Ørnstrud, R., & Steffensen, I. L. (2020). A ranking method of chemical substances in foods for prioritisation of monitoring, based on health risk and knowledge gaps. *Food Research International*, 137, 109499.
- Matthäus, B., & Pudel, F. (2014). Mitigation of MCPD and glycidyl esters in edible oils. In *Processing contaminants in edible oils* (pp. 23-55). AOCS Press.
- Matthäus, B., Pudel, 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.
- Mogol, B. A., Pye, C., Anderson, W., Crews, C., & Gökmen, V. (2014). Formation of monochloropropane-1, 2-diol and its esters in biscuits during baking. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(29), 7297-7301.
- Mottram, D. S., Wedzicha, B. L., & Dodson, A. T. (2002). Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature*, 419(6906), 448-449.

- Murkovic, M., Pedreschi, F., & Ciesarova, Z. (2018). Process contaminants: a review. *Reference Module in Food Science*, 1-6.
- 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.
- Nguyen, K. H., & Fromberg, A. (2020). Monochloropropanediol and glycidyl esters in infant formula and baby food products on the Danish market: Occurrence and preliminary risk assessment. *Food Control*, 110, 106980.
- Nomeir, A. A., Silveira, D. M., Ferrala, N. F., Markham, P. M., McComish, M. F., Ghanayem, B. I., & Chadwick, M. (1995). Comparative disposition of 2, 3-epoxy-1-propanol (glycidol) in rats following oral and intravenous administration. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 44(2), 203-217.
- Norhaizan, M. E., Hosseini, S., Gangadaran, S., Lee, S. T., Kapourchali, F. R., & Moghadasian, M. H. (2013). Palm oil: Features and applications. *Lipid Technology*, 25(2), 39-42.
- O'brien, R. D. (2008). *Fats and oils: formulating and processing for applications*. CRC press.
- Oey, S. B., van der Fels-Klerx, H. J., Fogliano, V., & van Leeuwen, S. P. (2020). Effective physical refining for the mitigation of processing contaminants in palm oil at pilot scale. *Food Research International*, 138, 109748.
- Ostermeyer, U., Merkle, S., Karl, H., & Fritsche, J. (2021). Free and bound MCPD and glycidyl esters in smoked and thermally treated fishery products of the German market. *European Food Research and Technology*, 247(7), 1757-1769.
- Önal, B. (2016). Patates Cipslerinde 3-MCPD Düzeylerinin Belirlenmesi (Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, İzmir). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=cbOXH84ZayrLjc0tI-QXKsor-wMxV04WyUn0eCUv0t5pX1gfuGNoxjLsvNvzSUcb>
- Özdikicierler, O., Yemişcioğlu, F., & Saygın Gümüşkesen, A. (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.
- Papastergiadis, A., Fatouh, A., Jacxsens, L., Lachat, C., Shrestha, K., Daelman, J., ... & De Meulenaer, B. (2014). Exposure assessment of Malondialdehyde, 4-Hydroxy-2-(E)-Nonenal and 4-Hydroxy-2-(E)-Hexenal through specific foods available in Belgium. *Food and Chemical Toxicology*, 73, 51-58.
- Poulsen, M. W., Hedegaard, R. V., Andersen, J. M., de Courten, B., Bügel, S., Nielsen, J., ... & Dragsted, L. O. (2013). Advanced glycation endproducts in food and their effects on health. *Food and Chemical Toxicology*, 60, 10-37.
- Purcaro, G., Moret, S., & Conte, L. S. (2013). Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: occurrence, legislation and innovative determination in foods. *Talanta*, 105, 292-305.

- Razak, R. A. A., Kuntom, A., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Ramli, M. R., Hussein, R., & Nesaretnam, K. (2012). Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils. *Food Control*, 25(1), 355-360.
- Redeuil, K., Theurillat, X., Nicolas, M., & Nagy, K. (2021). Recommendations for oil extraction and refining process to prevent the formation of monochloropropane-diol esters in sunflower oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(21), 6043-6053.
- Sadowska-Rociek, A., Surma, M., & Cieslik, E. (2018). Analysis of acrylamide, 3-monochloropropane-1, 2-diol, its esters and glycidyl esters in carbohydrate-rich products available on the Polish market. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 69(2).
- Samaras, V. G., Giri, A., Zelinkova, Z., Karasek, L., Buttinger, G., & Wenzl, T. (2016). Analytical method for the trace determination of esterified 3-and 2-monochloropropanediol and glycidyl fatty acid esters in various food matrices. *Journal of Chromatography A*, 1466, 136-147.
- Sampaio, K. A., Ayala, J. V., Van Hoed, V., Monteiro, S., Ceriani, R., Verhé, R., & Meirelles, A. J. (2017). Impact of crude oil quality on the refining conditions and composition of nutraceuticals in refined palm oil. *Journal of food science*, 82(8), 1842-1850.
- Santiago, J. K., Silva, W. C., Capristo, M. F., Ferreira, M. C., Ferrari, R. A., Vicente, E., ... & Sampaio, K. A. (2021). Organic, conventional and sustainable palm oil (RSPO): Formation of 2-and 3-MCPD esters and glycidyl esters and influence of aqueous washing on their reduction. *Food Research International*, 140, 109998.
- Sawada, S., Oberemm, A., Buhrke, T., Meckert, C., Rozycki, C., Braeuning, A., & Lampen, A. (2015). Proteomic analysis of 3-MCPD and 3-MCPD dipalmitate toxicity in rat testis. *Food and Chemical Toxicology*, 83, 84-92.
- Schultrich, K., Henderson, C. J., Braeuning, A., & Buhrke, T. (2020a). Correlation between 3-MCPD-induced organ toxicity and oxidative stress response in male mice. *Food and Chemical Toxicology*, 136, 110957.
- Schultrich, K., Henderson, C. J., Buhrke, T., & Braeuning, A. (2020b). Effects of 2-MCPD on oxidative stress in different organs of male mice. *Food and Chemical Toxicology*, 142, 111459.
- Scientific Committee on Food. (2001). Opinion of the Scientific Committee on Food on 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) updating the SCF opinion of 1994.
- Seppanen, C. M., & Saari Csallany, A. (2002). Formation of 4-hydroxynonenal, a toxic aldehyde, in soybean oil at frying temperature. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(10), 1033-1038.
- Sevim, Ç., Özkaraca, M., Kara, M., Ulaş, N., Mendil, A. S., Margina, D., & Tsatsakis, A. (2021). Apoptosis is induced by sub-acute exposure to 3-MCPD and glycidol on Wistar Albino rat brain cells. *Environmental toxicology and pharmacology*, 87, 103735.
- Sevindirici, G. (2019). Palm Olein Yağında 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Oluşumu Üzerine Öncü Maddelerin Etkisi (Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, İzmir). Erişim adresi:

https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=npGs9H39x7G6401x51yqpOQRd57CFe63vMwvBZ_GKFQU1-q76jbUI4MWPdDqOCrg

- Sharma, C., Kaur, A., Thind, S. S., Singh, B., & Raina, S. (2015). Advanced glycation End-products (AGEs): an emerging concern for processed food industries. *Journal of food science and technology*, 52(12), 7561-7576.
- Sim, B. I., Khor, Y. P., Lai, O. M., Yeoh, C. B., Wang, Y., Liu, Y., ... & Tan, C. P. (2020). Mitigation of 3-MCPD esters and glycidyl esters during the physical refining process of palm oil by micro and macro laboratory scale refining. *Food chemistry*, 328, 127147.
- Srivastava, S., & Kumar, M. (2019). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A sustainable approach. In *Sustainable Green Technologies for Environmental Management* (pp. 111-139). Springer, Singapore.
- Stadler, R. H. (2011). Response to the article "Occurrence of furan in coffee from Spanish market: Contribution of brewing and roasting". *Food chemistry*, 129(3), 1325-1326.
- Stadler, R. H., & Seefelder, W. (2016). An Update on Processing-Derived Food Contaminants: Acrylamide, Monochloropropane-1, 2-Diol (MCPD) Esters, and Glycidyl Esters.
- Stadler, R. H., & Theurillat, V. (2017). Heat-generated toxicants in foods (Acrylamide, MCPD esters, glycidyl esters, furan, and related compounds). In *Chemical Contaminants and Residues in Food* (pp. 171-195). Woodhead Publishing.
- Stauff, A., Schneider, E., & Heckel, F. (2020). 2-MCPD, 3-MCPD and fatty acid esters of 2-MCPD, 3-MCPD and glycidol in fine bakery wares. *European Food Research and Technology*, 246(10), 1945-1953.
- Sungur, Ş., & Ender, A. (2019). Determination of Fatty Acid Profile and 3-Monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) Levels in Bakery Products. *Natural and Engineering Sciences*, 4(2), 114-124.
- Surh, J., & Kwon, H. (2005). Estimation of daily exposure to 4-hydroxy-2-alkenals in Korean foods containing n-3 and n-6 polyunsaturated fatty acids. *Food additives and contaminants*, 22(8), 701-708.
- Svejkovska, B., Novotný, O., Divinova, V., Réblová, Z., Doležal, M., & Velíšek, J. (2004). Esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in foodstuffs. *Czech Journal of Food Sciences*, 22(5), 190.
- Şirinyıldız, D. D. (2019). Sığ (Temaslı) Kızartma İşleminin Yemeklik Yağlarda 3-MCPD ve Glisidil Ester İçeriğine Etkisi (Yüksek lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, İzmir). Erişim adresi:
- Şirinyıldız, D. D., Aydın, E., Öztürk, Y., Tuğçe, A. V. C. I., Yıldırım, A., & Yorulmaz, A. (2019). The Level Of 3-Mcpd Fatty Acid Esters In Vegetable Oils And Margarines Collected From Turkish Market. *Gıda*, 44(3), 491-497.
- Turan, S., Solak, R., & Keskin, Ş. (2018). Gıdalarda monokloropropandiol esterlerinin oluşumu ve belirlenmesi. *Akademik Gıda*, 16(2), 210-217.

- Uribarri, J., Woodruff, S., Goodman, S., Cai, W., Chen, X., Pyzik, R., ... & Vlassara, H. (2010). Advanced glycation end products in foods and a practical guide to their reduction in the diet. *Journal of the American Dietetic Association*, 110(6), 911-916.
- Van de Brug, F. J., Luijckx, N. L., Cnossen, H. J., & Houben, G. F. (2014). Early signals for emerging food safety risks: From past cases to future identification. *Food Control*, 39, 75-86.
- Van der Fels-Klerx, H. J., Van Asselt, E. D., Raley, M., Poulsen, M., Korsgaard, H., Bredsdorff, L., ... & Frewer, L. (2015). Critical review of methodology and application of risk ranking for prioritisation of food and feed related issues, on the basis of the size of anticipated health impact. *EFSA Supporting Publications*, 12(1), 710E.
- van Duijn, G., 2009. Potential ways of reduction of 3-MCPD esters in vegetable oils. Summary Report. In: Presentation at the ILSI Workshop 2009 in Brussels, Belgium: 3-MCPD ESTERS IN FOOD PRODUCTS. <http://www.ilsa.org/Europe/Publications/Final%20version%203%20MCPD%20esters.pdf>.
- Van Durme, J., & Vandamme, J. (2016). Non-thermal plasma as preparative technique to evaluate olive oil adulteration. *Food chemistry*, 208, 185-191.
- Wang, S., Liu, G., & Cheng, W. (2021). Chloride-mediated co-formation of 3-monochloropropanediol esters and glycidyl esters in both model vegetable oils and chemical model systems. *Food Research International*, 140, 109879.
- Wang, Z., Jiang, Y., Liu, N., Ren, L., Zhu, Y., An, Y., & Chen, D. (2012). Advanced glycation end-product N ϵ -carboxymethyl-Lysine accelerates progression of atherosclerotic calcification in diabetes. *Atherosclerosis*, 221(2), 387-396.
- Weißhaar, R. (2008). Determination of total 3-chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(2), 183-186.
- Weißhaar, R. (2011). Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence and exposure estimates. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 304-308.
- 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.
- Wenzl, T., Samaras, V., Giri, A., Buttinger, G., Karasek, L., & Zelinkova, Z. (2015). Development and validation of analytical methods for the analysis of 3-MCPD (both in free and ester form) and glycidyl esters in various food matrices and performance of an ad-hoc survey on specific food groups in support to a scientific opinion on comprehensive risk assessment on the presence of 3-MCPD and glycidyl esters in food. *EFSA Supporting Publications*, 12(3), 779E.
- Wong, Y. H., Goh, K. M., Nyam, K. L., Nehdi, I. A., Sbihi, H. M., & Tan, C. P. (2019). Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in 3-MCPD esters and glycidyl ester in palm olein during deep-fat frying. *Food Control*, 96, 488-493.
- World Health Organization. (2002). Complementary feeding: report of the global consultation, and summary of guiding principles for complementary feeding of the breastfed child.

- Xu, L., Zhang, Y., Gong, M., Huang, J., Jin, Q., Wang, X., & Wang, X. (2020). Change of fatty acid esters of MCPD and glycidol during restaurant deep frying of fish nuggets and their correlations with total polar compounds. *International Journal of Food Science & Technology*, 55(7), 2794-2801.
- Xue, W., Warshawsky, D., 2005. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: a review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 206 (1), 73–93.
- Yebra-Pimentel, I., Fernández-González, R., Martínez Carballo, E., Simal-Gándara, J., 2012. Searching ingredients polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons in feeds due to atmospheric or pyrolytic sources. *Food Chem.* 135 (3), 2043–2051.
- Yuan, Y., Cui, C., Liu, H., Li, X., Cao, Y., Zhang, Y., & Yan, H. (2022). Effects of oxidation and hydrolysis of frying oil on MCPD esters formation in Chinese fried dough sticks. *LWT*, 154, 112576.
- 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.
- Zhang, H., Chen, J., Huang, L., Chen, L., Wang, J., Qi, X., ... & Zhang, R. (2020). Occurrence and risk assessment of 3-and 2-monochloropropanediol (MCPD) esters in vegetable oils and related products from Zhejiang market. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 37(6), 931-937.
- Zhang, P., Chen, Y., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in surface soil of China: a review. *Sci. Total Environ.* 605–606 (Suppl. C), 1011–1020.
- Zhao Y, Zhang Y, Zhang Z, Liu J, Wang Y, et al. 2016. Formation of 3-MCPD fatty acid esters from monos- tearoyl glycerol and the thermal stability of 3-MCPD. *J. Agric. Food Chem.* 64:8918–26

ÖZGEÇMİŞ

Özkan ASLAN 20.12.1995 tarihinde İstanbul-Bahçelievler’de doğmuştur. 2014 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimine başlamıştır. 2015 yılında Sabahattin Zaim Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’ne yatay geçiş yapmış olup, 2018 yılında öğrenimini burada tamamlamıştır. 2019 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

