

**PALM YAĞINDA 3-MCPD VE GLİSİDOL ESTERLERİ  
OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ YA DA AZALTILMASI  
İÇİN UYGUN PROSES ŞARTLARININ BELİRLENMESİ**

**Ashhan ELMAS**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PALM YAĞINDA 3-MCPD VE GLİSİDOL ESTERLERİ OLUŞUMUNUN  
ÖNLENMESİ YA DA AZALTILMASI İÇİN UYGUN PROSES ŞARTLARININ  
BELİRLENMESİ**

**Ashhan ELMAS**  
0000-0002-5261-6021

Doç. Dr. Arzu AKPINAR BAYİZİT  
0000-0001-8093-3369  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

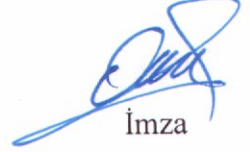
BURSA– 2019

## TEZ ONAYI

**Ashhan ELMAS** tarafından hazırlanan "PALM YAĞINDA 3-MCPD VE GLİSİDOL ESTERLERİ OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ YA DA AZALTILMASI İÇİN UYGUN PROSES ŞARTLARININ BELİRLENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Arzu AKPINAR BAYİZİT

**Başkan:** Doç. Dr. Arzu AKPINAR BAYİZİT  
0000-0001-8093-3369  
Bursa Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



İmza

**Üye** : Doç. Dr. Tülay ÖZCAN  
0000-0002-0223-3807  
Bursa Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı



İmza

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Oya Irmak ŞAHİN CEBECİ  
0000-0003-2225-7993  
Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,  
Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı



İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN  
Enstitü Müdürü

15.11.2019

**U.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

03 / 10 / 2019

Aslıhan ELMAS

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### PALM YAĞINDA 3-MCPD ve GLİSİDOL ESTERLERİ OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ ya da AZALTILMASI İÇİN UYGUN PROSES ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

**Aslıhan ELMAS**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Arzu AKPINAR BAYİZİT

Mevcut çalışmanın amacı, yemeklik yağ ya da katkı olarak kullanılan palm olein yağının rafinasyonu sırasında rafinasyon yardımcı kimyasal malzemeleri ve rafinasyon parametrelerinin değiştirilmesi ile “proses bulaşanı” olarak ifade edilen 3-MCPD ve glisidol esterleri oluşumunun önlenmesi ya da azaltılması için uygun proses şartlarını belirlemektir. İncelenecek yağ örnekleri ham yağ, nötralize çıkışı, ağartma çıkışı ve deodorizasyon çıkışından alınmış ve 3-MCPD ile glisidol esterlerinin miktarları DGF Standart Metod C-VI 18 (10) Section C-Fats yöntemi ile GC/MS cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Nötralize edilerek ve nötr toprak kullanılan örneklerde 3-MCPD değerleri ham yağ ile karşılaştırıldığında en fazla azalma %46,00 ile 220°C’deki deodorize çıkışında, GE miktarında ise %87,85 ile 230°C’deki deodorize çıkışında tespit edilmiştir.

Nötralize edilerek ve asit aktive toprak kullanılan örneklerde 3-MCPD değerleri ham yağ ile karşılaştırıldığında en fazla azalma %22,80 ile nötralize çıkışında, GE miktarında ise %85,22 ile 200°C’deki deodorize çıkışında belirlenmiştir.

Nötralize edilmeden ve nötr toprak kullanılan örneklerde 3-MCPD değerinde gözlenen en yüksek azalma %69,91 ile 230°C’deki deodorize çıkışında, GE miktarında ise %90,32 ile ağartma çıkışında saptanmıştır.

Nötralize edilmeden ve asit aktive toprak kullanılan örneklerde 3-MCPD değeri %14,02 ile 230°C’deki deodorize çıkışında en yüksek azalmayı gösterirken, GE sonuçlarında en fazla azalma %93,85 ile 230°C’deki deodorize çıkışında elde edilmiştir.

3-MCPD miktarının azaltılması hedeflendiğinde, en fazla azalma % 69.91 ile nötralize edilmeyerek, nötr ağartma toprağı kullanılarak ve 230°C’de deodorize edilerek yapılan deneme sonucunda elde edildiğinden bu proses parametreleri tavsiye edilebilmektedir. GE miktarının azaltılması hedeflendiğinde, en fazla azalma %93,85 ile nötralize edilmeyerek, asit aktive ağartma toprağı kullanılarak ve 230°C’de deodorize edilerek deneme sonucunda elde edildiğinden bu proses parametreleri tavsiye edilebilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** 3-MCPD, glisidol esterleri, palm yağı, rafinasyon, GC-MS  
2019, viii + 76 sayfa.

## **ABSTRACT**

MSc Thesis

DETERMINATION of APPLICABLE PROCESS CONDITIONS for PREVENTING or MITIGATING FORMATION of 3-MCPD and GLYCIDOL ESTERS in PALM OIL

**Ashhan ELMAS**

Bursa Uludağ University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Food Engineering

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Arzu AKPINAR BAYIZIT

The aim of the present study is to determine the suitable process conditions to prevent and/or mitigate the formation of 3-MCPD and glycidol esters (GE) expressed as “process contaminants” by modifying the refining parameters, such as applied bleaching agents and deodorisation temperature, of palm olein oil used as edible oil or additive.

The samples were taken from crude oil and outputs of neutralisation, bleaching and deodorisation stages. The amounts of 3-MCPD and glycidol esters in the samples were determined according to the DGF Standard Method C-VI 18 (10) Part C - Oils method by GC/MS.

In the study by neutralizing and using neutral bleaching earth, the highest reduction in the 3-MCPD values was obtained from output of deodorization at 220°C as 46,00%, and the highest decrease in GE was obtained from output of deodorization at 230°C as 87,85%.

The highest reduction in the 3-MCPD of samples that were neutralized and bleached with acid activated earth was obtained as 22,80% from output of neutralization, whereas the for GE was obtained as 85,22% from output of deodorization at 200°C.

The highest reduction in the 3-MCPD of samples that were non-neutralized and bleached with neutral earth was obtained as 69,91% from output of deodorization at 230°C, and for GE was obtained as %90,32 from output of bleaching.

The highest reduction in the 3-MCPD of samples that were non-neutralized and bleached with acid activated earth was obtained as 14,02% from output of deodorization at 230°C, whilst for glycidol esters was obtained as 93,85% from output of deodorization at 230°C.

In conclusion, if the focus is on the reduction of 3-MCPD values in refined palm olein the recommended refining parameters were non-neutralising, using neutral bleaching earth and deodorising at 230°C which result in 69.91% decrease. For GE the maximum reduction with 93,85% was obtained by non-neutralising, using acid activated bleaching earth and deodorising at 230°C.

**Key Words:** 3-MCPD, glycidol esters, palm oil, refining GC-MS  
**2019, viii + 76 pages.**

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın baőından itibaren yardımlarını, desteğini, güler yüzünü esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Arzu AKPINAR-BAYİZİT'e, meslek hayatıma baőladığım ilk andan itibaren çok değerli tecrübeleriyle desteğini esirgemeyen ve yüksek lisansa baőlamama vesile olan, yol göstericim Sayın Melek Seda KAVAS'a ve Metin KAVAS'a, yine meslek hayatıma baőladığım ilk andan itibaren çok değerli tecrübeleriyle desteğini esirgemeyen, örnek aldığım Sayın Okan MERAL'e ve analizlerin yapılması hususunda desteğini esirgemeyen Sayın Orhan EREN'e ve Dr. Müge NEBİOğLU'na teşekkür ederim.

Bu tez çalışması esnasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, saygıdeğer iőverenlerim, Emek Yağ Sanayii A.ő. Yönetim Kurulu Baőkanı Sayın Sait UYAR'a, Yönetim Kurulu Üyesi Sayın Yasemin UYAR'a ve Yönetim Kurulu Üyesi Sayın Sühan OKUŐUęLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalıőmam boyunca gösterdikleri anlayıő, teşvik ve destek için özellikle aileme teőekkürü borç bilirim.

Aslıhan ELMAS  
20 / 09 / 2019

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Yağ Palmi Ağacı.....	5
2.2. Palm Yağı .....	8
2.3. Palm Yağı Fraksiyonları ve Özellikleri.....	11
2.3.1. Palm Yağı Fraksiyonları.....	11
2.3.2. Palm Yağı ve Palm Çekirdek (Kernel) Yağının Özellikleri.....	13
2.4. Ham Palm Yağı ve Palm Çekirdek (Kernel) Yağının Rafinasyonu.....	19
2.5. Palm Yağı ve Fraksiyonlarının Kullanım Alanları.....	22
2.6. Palm Yağı ve Bileşenlerinin Sağlık ve Beslenme Özellikleri.....	24
2.7. 3-MCPD ve Glisidol Esterlerinin Tanımı, Oluşum Mekanizması ve Toksikolojisi.....	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	41
3.1. Materyal.....	41
3.2. Yöntem.....	42
3.2.1. Çalışma Çözeltileri.....	43
3.2.2. Analizin Yapılması.....	45
3.2.3. GC-MS Şartları.....	50
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	51
4.1. Nötralize Edilerek ve Nötr Toprak Kullanıldığında Rafine Palm Yağındaki 3-MCPD ve GE Miktarında Gözlenen Değişimler.....	51
4.2. Nötralize Edilerek ve Asit Aktive Toprak Kullanıldığında Rafine Palm Yağındaki 3-MCPD ve GE Miktarında Gözlenen Değişimler.....	54
4.3. Nötralize Edilmeden ve Nötr Toprak Kullanıldığında Rafine Palm Yağındaki 3-MCPD ve GE Miktarında Gözlenen Değişimler.....	56
4.4. Nötralize Edilmeden ve Asit Aktive Toprak Kullanıldığında Rafine Palm Yağındaki 3-MCPD ve GE Miktarında Gözlenen Değişimler.....	57
5. SONUÇ	59
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	76



## SİMGELER DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
IV	İyot sayısı
°C	Santigrat derecesi
IV	İyot sayısı
Bé	Bome
Kg	Kilogram
m	Metre
w/w	Ağırlık/ağırlık Oranı
ppm	Milyonda bir kısım
sn	Saniye
mg/kg	Kilogramda miligram
µg/kg	Kilogramda mikrogram
mg/L	Litrede miligram
mg/L	Litrede gram
ppm	Milyonda bir kısım
L	Litre

## KISALTMALAR DİZİNİ

### Kısaltmalar

FAC  
SFA  
MUFA  
PUFA  
N.D.  
HPLC  
TAG  
C  
La  
M  
P  
S  
O  
L  
U  
StStSt, SSS  
StUSt, SSU, SUS  
StUU, SUU, USU  
UUU  
PO  
PMF  
SFC  
CVD  
TC

### Açıklamalar

Yağ asitleri kompozisyonu  
Doymuş yağ asitleri  
Tekli doymamış yağ asitleri  
Çoklu doymamış yağ asitleri  
Tespit edilemeyen  
Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi  
Triaçilgliserol  
Kaprik asit  
Laurik asit  
Miristik asit  
Palmitik asit  
Stearik asit  
Oleik asit  
Linoleik asit  
Doymamış yağ asitleri  
Üçlü doymuş triaçilgliseroller  
İkili doymuş triaçilgliseroller  
İkili doymamış triaçilgliseroller  
Çoklu doymamış triaçilgliseroller  
Palm olein  
Palm mid fraksiyonu  
Katı Yağ İçeriği  
Kardiyovasküler hastalık  
Toplam kolestrol

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Yağ palmi ağacının bilimsel sınıflandırılması .....	5
Şekil 2.2. Yağ palmi ağacı.....	7
Şekil 2.3. Yağ palmi meyve salkımları.....	7
Şekil 2.4. Yağ palmi ağacı meyveleri: (a) ham, (b) yarı olgun ve (c) olgun Şekil	7
2.5. Palm meyvesinin kesiti .....	8
Şekil 2.6. Dünya yemeklik yağ üretim miktarları.....	8
Şekil 2.7. Dünya palm ve palm kernel yağı üretim miktarları .....	9
Şekil 2.8. Köylerde palm yağı üretimi.....	10
Şekil 2.9. Palm yağının fraksiyonlara ayrılması .....	12
Şekil 2.10. Yemeklik yağlara uygulanan fiziksel ve kimyasal rafinasyon işlemleri.....	20
Şekil 2.11. 3-MCPD ve kloropropanol esterlerinin molekül yapısı.....	28
Şekil 2.12. Glisidol (a), glisidil yağ asidi esterleri (b) ve glisidil oleat (c)'in molekül yapıları.....	28
Şekil 2.13. MCPD oluşum mekanizması.....	30
Şekil 2.14. Glisidil yağ asidi esterleri oluşum mekanizması.....	31
Şekil 2.15. Rafinasyon kademelerinin 3-MCPD miktarı üzerine etkisi.....	32
Şekil 2.16. Bir deodorizör ünitesinde iki saat boyunca farklı sıcaklıklarda ısıtılan rafine edilmiş ağartılmış palm yağının ısı işlemleri sırasında GE toplamının değişimi.....	33
Şekil 2.17. 235°C 'de iki saat boyunca ısı işlemlerine tabi tutulan rafine pamuk yağının DAG konsantrasyonunun GE oluşumu üzerindeki etkisi.....	34
Şekil 2.18. Diğer yemeklik yağlar ile karşılaştırma.....	35
Şekil 3.1. MCPD ve GE miktarlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan dolaylı analiz yöntemi.....	44
Şekil 3.2. GE miktarını belirlemek için yararlanılan kalibrasyon grafiği.....	48
Şekil 3.3. GC/MS örnek kromatogram ve spektrumlar.....	49

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Palm yağı ve palm kernel yağının yağ asitleri kompozisyonu.....	14
Çizelge 2.2. Palm yağı ve palm kernel yağının triaçilgliserol kompozisyonu.....	15
Çizelge 3.1. Rafinasyon sırasında nötralizasyon işlemi uygulanan palm olein örnekleri.....	41
Çizelge 3.2. Rafinasyon sırasında nötralizasyon işlemi uygulanmayan palm olein örnekleri.....	42
Çizelge 4.1. Nötralize ederek ve nötr toprak kullanarak 3-MCPD Miktarı.....	52
Çizelge 4.2. Nötralize ederek ve nötr toprak kullanarak GE Miktarı.....	53
Çizelge 4.3. Nötralize ederek ve asit aktive toprak kullanarak 3-MCPD Miktarı..	55
Çizelge 4.4. Nötralize ederek ve asit aktive toprak kullanarak GE Miktarı.....	55
Çizelge 4.5. Nötralize etmeyerek ve nötr toprak kullanarak 3-MCPD Miktarı....	56
Çizelge 4.6. Nötralize etmeyerek ve nötr toprak kullanarak GE Miktarı.....	57
Çizelge 4.7. Nötralize etmeyerek ve asit aktive toprak kullanarak 3-MCPD miktarı.....	57
Çizelge 4.8. Nötralize etmeyerek ve asit aktive toprak kullanarak GE Miktarı....	58

## 1. GİRİŞ

Palm (palmye) yağı, Afrika Palmye Ağacı (*Elaeis guineensis*), Amerikan Yağ Palmyesi (*Elaeis oleifera*) ile Maripa Palmyesi (*Attalea maripa*) meyvelerinden edilen doymuş yağ asidi içeriği yüksek bir bitkisel yağdır (Akinola ve ark. 2010, Lai 2012).

Meyvenin mezokarp (meyve eti) kısmında %48 oranında doymuş yağ asidi ve %45 oranında tekli ile çoklu doymamış yağ asidi bulunmaktadır. Yüksek  $\alpha$ - ve  $\beta$ -karoten ile likopen içeriği nedeniyle kırmızı renkli olan yağda E vitamini aktivitesine sahip tokotrienol bileşenleri de yüksek düzeyde bulunmaktadır ve koenzim Q10 (ubiquinone), (18–25 mg/kg) ve sterol (325–365 mg/kg) kaynağıdır. Palm yağının %90'ından yenilebilir gıda endüstrisinde, kalan %10'undan ise sabun üretiminde yararlanılmaktadır (Henson 2012, Seng ve ark. 2012, Koushki ve ark. 2015, Mancini ve ark. 2015).

Codex Alimentarius Komisyonu tarafından yemeklik yağ olarak nitelenen palm yağı Dünya genelinde ağırlıklı olarak gıda sanayinde kullanım alanı bulmaktadır (Pande ve ark. 2012). Düşük market/maliyet fiyatı ve işlenmiş ürün formülasyonlarında tekstürel ve renk, tat, koku gibi duysal özellikler üzerinde olumlu etkileri nedeniyle hemen hemen süpermarket gıdalarının %50'sinden fazlasında kullanılmaktadır. Bu rnler arasında kızartmalık yağlar, margarin, fırıncılık ürünleri, pasta, bisküvi, çikolata, dondurma ve benzeri ürünler başta gelmektedir. Fiyat uygunluğunun yanı sıra trans yağ asidi içermemesi nedeniyle gıda sektöründe tercih edilmektedir (Rasiah ve Shahrin 2005, Shimizu ve Desrochers 2012, Hinrichsen 2016). Bununla birlikte losyon, krem, sabun, deterjan, makyaj malzemesi, mum ve biyodizel üretiminde de kullanılmaktadır.

Günümüzde sıcak ve nemli tropik iklime sahip Güneydoğu Asya, Latin Amerika ve Afrika'da üretim yapılmaktadır. Endonezya ve Malezya %85'lik oranla Dünya palm yağı üretim ve ihracatında söz sahibidir (Gibon 2012, Corley ve Tinker 2015). 27 milyon hektardan fazla olan palm ağacı ekili alanından yıllık olarak 66 milyon ton palm yağı elde edilmektedir (Paterson ve Lima 2017).

Palm yağının işlenmesi ile ilgili temel birim işlemleri arasında meyve sterilizasyonu, meyve gevşetme/sıyırma, sindirim, yağ ekstraksiyonu ve berraklaştırma sayılabilir. İki temel

ekstraksiyon yöntemi mekanik pres ve çözgen ekstaksiyonudur. Mekanik preslerin ekstraksiyon verim aralığı % 75-90 aralığında olduğu rapor edilmiştir. Mekanik presleme ya da çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ham palm yağı istenen ve istenmeyen bileşikleri içermektedir. İstenen bileşenler triaçilgliseroller (TAG, nötral yağlar) ve E vitamini (tokoferoller ve tokotrienoller), karotenoitler ve fitosteroller gibi sağlık için yararlı bileşenlerdir. Serbest yağ asitleri, fosfolipitler ya da gamlar ve lipit oksidasyon ürünleri ise başlıca istenmeyen bileşenlerdir. İstenmeyen bileşiklerin varlığı yani safsızlık parametreleri yağın duyuşal özellikleri ile raf ömrü üzerinde etkili olmaktadır. Bu nedenle safsızlık ögeleri yağın rafinasyon prosesi sırasında yağın bünyesinden uzaklaştırılmaktadır.

Dunford (2012) ham yağın safsızlıklarından arındırılması amacıyla ilk olarak su ya da sulu bir fosforik asit çözeltisi ile ısıtılması gerektiğini bildirmiştir. Sonrasında gamlar santrifüj ile uzaklaştırılabilir. Uçucu oksidasyon ürünleri yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçta buharla damıtılarak uzaklaştırılırken, renk maddeleri ağartma sırasında ayrışmaktadır. Elde edilen rafine yağ genellikle renksizdir, yumuşaktır ve yüksek bir depolama stabilitesine sahiptir.

Ham palm yağı fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle rafine edilebilmektedir. İki proses yöntemi arasındaki temel fark fiziksel rafinasyonda nötralizasyon basamağının olmaması ve serbest yağ asitlerinin deodorizasyon basamağında uzaklaştırılmasıdır. Daha kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen kimyasal rafinasyon ile rafine olan yağların depolama stabilitesi fiziksel yöntemle daha yüksek olmaktadır (Čmolík ve Pokorný 2000, Hamm ve ark. 2013).

Fraksiyonasyon, bir karışımı farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki ya da daha fazla kısma ayıran seçici bir fiziksel ve/veya termomekanik işlemdir (Lai ve ark. 2012). Tamamıyla geri dönüştürülebilir bir modifikasyon işlemi olan fraksiyonlama ile ham palm yağı, triaçilgliserollerin kristalleşme davranışındaki farklılıklara dayalı olarak, düşük erime noktalı sıvı fraksiyon olan palm olein (PO, %65–70) ile yüksek erime noktalı katı fraksiyon olan palm stearine (PS, %30–35) ayrıştırılmaktadır. Bu fraksiyonların iyot değerleri de birbirinden farklıdır. Ham palm yağı gibi bu temel fraksiyonlar da rafine edilebilir, ağartılabilir ve deodorize edilebilir (RBD – refined, bleached, deodorised). RBD palm olein kızartma, pişirme, pastacılık ve margarinlerde kullanılırken RBD palm stearin, ağırlıklı olarak, pastacılık, margarinler ve vanaspati (tereyağı benzeri bitkisel hidrojene yağ) gibi daha yüksek doymuş yağ içeriği

gerektiren gıda uygulamaları için tercih edilmektedir (Sundram ve ark. 2003, Choudhary ve Grover 2019).

Palm yağında %50 oranında bulunan doymuş yağ asidi oranı Hindistan cevizi (%92 doymuş yağ içeriyor), palm çekirdeği (%84), tereyağı (%66) ve kakao yağı (%62) gibi ürünlere oranla daha düşüktür (Obahiagbon 2012, Lai ve ark. 2012). Oksidasyona dayanıklı olan palm yağı gıda uygulamalarında tek başına değil diğer yemeklik yağlar ile karışım halde kullanılmakta ya da palm olein gibi fraksiyonları değerlendirilmektedir. Bu şekilde doymuşluk oranı da azaltılmaktadır.

Avrupa Gıda Bilgi Konseyi (EUFIC) günlük 2 000 Kcal enerji gereksinimi olan bir bireyin doymuş yağ asidi alımının günde 20 gramı aşmamasını tavsiye etmekte ve palm yağı tüketiminden günlük doymuş yağ alımının 2.7 g olduğunu belirtmektedir. Yaklaşık 5 000 yıldır yemeklik olarak değerlendirilen ve karsinojen etki gösteren trans yağ asitlerini içermeyen palm yağının sağlık riskinin olmadığı ifade edilmektedir. Bununla birlikte beslenme ve sağlık arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi tek bir gıda ürünü üzerinden değil, beslenmenin geneline ve kişinin metabolizma özellikleri dikkate alınarak yapılmalıdır (EUFIC 2019a,b).

Palm yağı ve diğer tüm bitkisel yağlarda karşılaşılan en önemli problem pişirme sırasındaki sıcaklık uygulamaları ve bu sırada oluşan bileşenlerdir. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA)'nın 2016 yılında yayınladığı raporda 200°C'nin üzerine ısıtılan palm yağında oluşan 3-monokloropropandiol (3-MCPD; 3-monochloropropanediol) 2-monokloropropandiol (2-MCPD; 2-monochloropropanediol) ve glisidil yağ asidi (glisidol) esterleri (GE; glycidyl fatty acid esters) gibi metabolitlerin karsinojen özellikte olduğunu ve diğer bitkisel yemeklik yağlara daha yüksek miktarda oluştukları bilgisine yer verilmiştir. Ancak, palm yağı kullanımının yasaklanması ya da sınırlandırılması konusunda bir öneri yapılmamıştır (EFSA 2016,2017).

Gıdaların üretiminde yararlanılan katkı maddelerinin ya da işleme sırasında oluşan proses bulaşanlarının toksikolojik risklerinin araştırılması ve sağlık limitlerinin belirlenmesi gerekmektedir. EFSA günlük alım miktarı 0,8 µg/kg vücut ağırlığı olan 3-MCPD'nin erkeklerde kısırlık ve genotoksik etki gösterebildiği de belirtmektedir. 3-MCPD için LD<sub>50</sub> değeri 152 mg/kg vücut ağırlığıdır (EFSA 2018a,b). Bununla birlikte, 2-MCPD için tolere edilebilir günlük alınabilir miktarı toksikolojik bilgiler yetersiz olduğundan verilememektedir.

Bu nedenle planlanan çalışma ile yemeklik yağ ya da katkı olarak kullanılan palm olein yağının rafinasyonu sırasında rafinasyon yardımcı kimyasal malzemeleri ve rafinasyon parametrelerinin değiştirilmesi ile “proses bulaşanı” olarak ifade edilen 3-MCPD ve glisidol esterleri oluşumunun önlenmesi ya da azaltılması için uygun proses şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.



## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Yağ Palmi Ağacı

Dünyada yaygın bir dağılım gösteren palm ağaçları arasında en fazla tanınan ve kültürü yapılanlar, estetiği ve ekonomik değerleri bakımından Hindistan Cevizi (*Cocos nucifera*), Arap Hurması (*Phoenix dactylifera*) ve Afrika Yağ Palmi (*Elaeis guineensis*)'dir. Afrika hurması olarak adlandırılan *Elaeis guineensis* Jacq. (sinonimi *Elaeis melanococcana* Gaertn.) bir hurma ağacı türüdür (Şekil 2.1). Genellikle hurma (palm) yağı üretimi için kullanılan *E. guineensis* Batı ve Güneybatı Afrika'ya, özellikle de Angola ve Gambiya bölgesine, özgü bir tür olmakla birlikte tür adı olan "Guineensis" Gine bölgesini ifade etmektedir. *E. guineensis*, ekvatorun  $\pm 20^\circ$  kuzey ve güney enlemleri arasında, Afrika, Güney Doğu Asya ve Güney ve Orta Amerika ile sıcaklık ve yağmurun bol olduğu tropik bölgelerde yetişmektedir. Madagaskar, Sri Lanka, Malezya, Endonezya, Orta Amerika, Batı Hint Adaları ile Hint ve Pasifik Okyanuslarında birkaç adada doğal olarak bulunmaktadır (Jacquemard ve Chater 1998, Lai ve ark. 2012, Sapey ve ark. 2012, Anonim 2013, Arias ve ark. 2013, Godswill ve ark. 2016).

Alem: Plantae

Bölüm: Spermatophyta

Altbölüm: Angiospermae

Sınıf: Monocotyledonae

Takım: Arecales

Aile: Arecaceae

Altaile: Arecoideae

Kabile: Cocoseae

Cins: *Elaeis*

Tür: *Elaeis guineensis*

Varyete: *Elaeis guineensis* Jacq.

#### Şekil 2.1. Yağ palmi ağacının bilimsel sınıflandırılması

Batı Afrika'da palm ağaçlarının insanlar tarafından kullanımı 5 000 yıl öncesine dayanmaktadır. 1 800'lü yılların sonuna doğru arkeologlar M.Ö. 3 000 yıllarından Abdyos'ta kalan bir mezarda palm yağı bulmuşlardır. Arap tüccarların palm yağını Mısır'dan getirmiş oldukları

düşünülmektedir. Fransız doğabilimci Michel Adanson palm ağacının özelliklerini tanımlayan ve tohumları çoğaltan ilk bilim adamıdır. Yağ palmyesi botanik adını 1763 yılında Nicholas Joseph Jacquin tarafından *Elaeis guineensis* olarak almıştır. Elaeis Yunanca “yağ” anlamına gelen “elaion” kelimesinden türetilmiştir (Corley ve Lee 1992, Kiple ve Ornelas 2011, Obahiagbon 2012, Corley ve Tinker 2015).

Monokotiledonlar arasında ayrı bir bitki grubunu oluşturan Arecaceae familyasına ait olan palm ağacının bilinen üç türü vardır. İlk iki tür, *Elaeis guineensis* ve *Elaeis melanococca* (*E. oleifera* (Kunth) Cortes) Afrika ve Amerika yağ palm ağaçlarıdır (Zeven 1964, Soh ve ark. 2017). Üçüncü tür olan *Elaeis odora* (*Barcella odora*) için moleküler işaretler, Elaeis cinsine dahil edilmesi gerektiğini göstermekle birlikte tam net değildir (Panapanaan ve ark. 2009, Corley ve Tinker 2015). Üç türün içinde, Afrika'ya özgü olan yağ palmi *E. guineensis* yüksek yağ içeriği ve geniş ekim alanı nedeniyle diğer türlere göre daha yüksek ekonomik değere sahiptir. *E. oleifera*, *E. guineensis* × *E. oleifera* melezlerinin üretiminde kullanım alanı bulurken, Güney Amerika'da yabani olarak yetişen *E. odora* henüz kültüre alınmamıştır (Hartley 1977).

Olgun palm ağacı tek gövdelidir, 20-30 metreye kadar büyüyebilir, gövde çapı 75 cm kadardır, yavaş büyüyen herdem yeşil tropik bir türdür (Şekil 2.2). Nem oranı yüksek düz arazilerde yetişmekle birlikte Duke (1983) *E. guineensis*'in nehir ormanlarında ya da tatlı su bataklıklarında da doğal olarak yetiştiğini bildirmiştir. Diğer orman ağaçları ile gelişme için rekabet edemeyen *E. guineensis* yoğun doğal ormanlar yerine orman türlerinin iyi gelişmediği bölgelerde/toraklarda bulunmaktadır. Güneş ışığına ve suya mutlak ihtiyaç duymaktadır. Yetiştirme sırasında sıcaklığın 15-18°C'nin altına düşmemesi gerekmektedir. Yaprakları çok belirgin ve karakteristik şekle sahiptir. Yaprakları ile taç oluşturabilmektedir. Koyu yeşil olan tüy (pinnat) yaprakları 3-5 m uzunluğundadır. Genç ağaçlar yılda 30 yaprak yapabilirken, 10 yıldan sonra 20 yaprak yapabilmektedir. Çiçekler yoğun kümeler halindedir. 3'er adet sepal ve petalden oluşan çiçekler küçüktür. Meyveler sineklerle olan döllenme sonrasında 5-6 ay içinde olgunluğa erişmektedir. Erik büyüklüğünde olan 1 000-3 000 adet meyve büyük salkımlar halinde bulunmaktadır (Şekil 2.3). Genel olarak koyu mor-siyah renkte olan meyveler, olgunlaştıkça turuncu-kırmızı renge dönmektedir (Şekil 2.4). Palm ağacının yaşına bağlı olarak olgun meyve salkımlarının ağırlığı 10-30 kg arasında değişmektedir. Meyveler etli bir mezokarp [yağlı etli dış kısım (pericarp)] ile çevrili bir kabuğa (endokarp) yerleştirilmiş ve sert olan tek tohumdan (çekirdek; palm kernel) oluşmaktadır. Mezokarp'tan palm yağı ve çekirdekten ise palm çekirdeği yağı üretilmektedir

(Şekil 2.5; Seng 1983, Basiron ve Weng 2004, Basiron 2007, Gledhill 2008, Seng ve ark. 2012, Corley ve Tinker 2015, Lai ve ark. 2015).



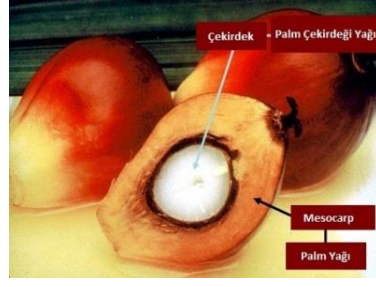
Şekil 2.2. Yağ palmi ağacı



Şekil 2.3. Yağ palmi meyve salkımları



Şekil 2.4. Yağ palmi ağacı meyveleri: (a) ham, (b) yarı olgun ve (c) olgun



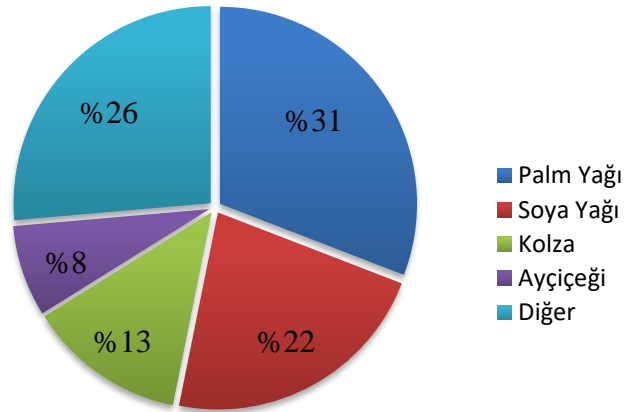
Şekil 2.5. Palm meyvesinin kesiti

## 2.2. Palm Yağı

Canlılar yaşamlarını sürdürebilmek için karbonhidratlar, proteinler ve yağlara gereksinim duymaktadır. İhtiyaç duyulan yağlar, bitkisel ve hayvansal kökenli kaynaklardan karşılanmaktadır. Hayvansal kökenli yağların üretiminin pahalı ve yeterli olmaması nedeniyle, insan beslenmesi için mutlak gereksinim duyulan yağların büyük bir kısmı bitkisel kökenli yağlardan sağlanmaktadır (Goh 2006, Kolsaracı ve ark. 2015, Roccisano ve ark. 2016, Gupta 2017, Onat ve ark. 2017).

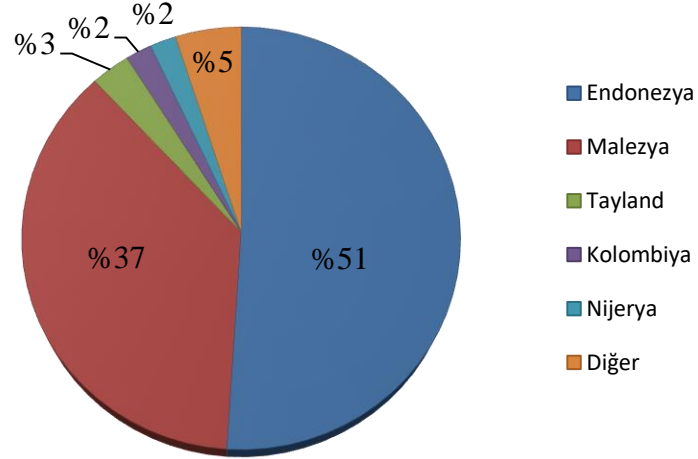
2016 yılı verilerine göre, Dünya ham yağ üretimi toplam 203 milyon ton olup, bunun %92,1'i (187 milyon ton) yağlı tohumlardan, %7,9'u (16 milyon ton) ise hayvansal kaynaklardan sağlanmıştır (FAO 2016).

Dünyada üretimi yapılan yağ bitkileri palm, soya, kolza, ayçiçeği, yerfıstığı, pamuk, Hindistan cevizi, zeytin, mısır, susam, keten ve aspir'dir (Şekil 2.6). Türkiye'de ise ayçiçeği, soya, pamuk, kolza, zeytin, mısır, susam üretimi yapılan yağ bitkileridir (Tosun 2003, FAO 2016).



Şekil 2.6. Dünya yemeklik yağ üretim miktarları

2016 yılı Dünya bitkisel yağ üretimi 62,6 milyon ton olup bu üretimin yaklaşık %76,67'sini (48 milyon ton) palm ve palm kernel yağı oluşturmaktadır (Şekil 2.7; FAO 2016). Üretimde söz sahibi ülkeler Endonezya ve Malezya olup, palm yağının %85'i bu ülkelerden sağlanmaktadır.



Şekil 2.7. Dünya palm ve palm kernel yağı üretim miktarları

Palm meyvesinin pulp kısmından ve tohumlarından yağ elde edilmektedir. Her 100 kg meyve salkımından 22 kg palm yağı ve 1.6 kg çekirdek yağı elde edilebilmektedir. Güney Afrika'dan yayılım gösteren palm ağacının meyvelerinden yağ üretimi Kongo Cumhuriyeti gibi bölgelerde elle yapılmaktadır. Geleneksel olarak palm yağı üretiminde iki farklı yöntem bulunmaktadır: kuru ve ıslak yöntem. Özütlemiş meyve ezmesine kesikli ya da sürekli presler yardımıyla mekanik baskı uygulanarak yağ kabuk+lif+su+yağ karışımından yağ ekstrakte ediliyor ise "kuru" yöntem olarak adlandırılırken, "ıslak yöntem"de meyvelerden yağı alabilmek için sıcak su kullanılmaktadır. Islak yöntem küçük ve aile işletmeleri tarafından tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemde öncelikle meyveler ezilmekte, ılık suda durmadan ve dövülerek meyve ezmesi yıkanmakta ve lif ile meyve kabuklarının yağ/su karışımından ayrılması için elle sıkma işlemi uygulanmaktadır. Lif ve meyve kabuklarını filtrelemek için kevgir, sepet ya da tabanında küçük delikleri olan bir kap kullanılmaktadır. Yağ/su karışımı kısa sürede kaynama başlayacak şekilde ısıtılmaktadır. Bir ya da iki saat sonar ısıtma işlemi sonlandırılmakta ve karışım kendi halinde soğumaya bırakılmaktadır. Karışım 37-40°C'ye soğuduğu zaman sığ bir kap ya da su kabağının/kabak ağacı meyvesi oyularak yapılan kap yardımıyla süzülmemekte ve kırmızı-turuncu

renkli yağ elde edilmektedir. Meyve ezmesini yıkarken çok miktarda su kullanıldığı için nedeniyle, buna "ıslak yöntem" denilmektedir (Şekil 2.9). Orta- ya da büyük-ölçekli endüstriyel üretimlerde "kuru" yağ çıkarma yöntemi uygulanmaktadır. Hasadı takiben hızlı şekilde işletmeye getirilen meyve kümeleri sterilize edilmekte, kabukları soyulmakta ve özütlenmektedir. Kabuk ve pulp ayrımını takiben pulp preslenmekte, klarifikatörde tortularından arındırıldıktan sonra santrifüjlenerek vakumlu kurutucuda suyu uçurulmaktadır (Berger ve Smith 2000, Poku 2002, Nazır ve ark. 2012, Vincent ve ark. 2014, Izah ve Ohimain 2015, Mba ve ark. 2015, Enshasy ve ark. 2017, Hashem ve ark. 2018, FAO 2019a,b).



**Şekil 2.8.** Köylerde palm yağı üretimi

Pulpdan elde edilen palm yağı yarı-katı bitkisel bir yağ olup %48 oranında doymuş yağ asitleri ile %45 oranında tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerini içermektedir. Yüksek  $\alpha$ - ve  $\beta$ -karoten ile likopen içeriği (700-1 000 ppm) nedeniyle kırmızı renkli olan yağda E vitamini aktivitesine sahip tokotrienol bileşenleri de yüksek düzeyde bulunmaktadır (Nagendran ve ark. 2000, Santos ve ark. 2015, Tai ve Brunner 2019).

Palm meyvesinin yüksek yağ verimi (hektar başına 7 250 L), yağ üretim maliyetinin düşük olması, gıdanın tekstür, renk, tat ve koku gibi duyuşal özellikleri üzerinde olumsuz etkisinin

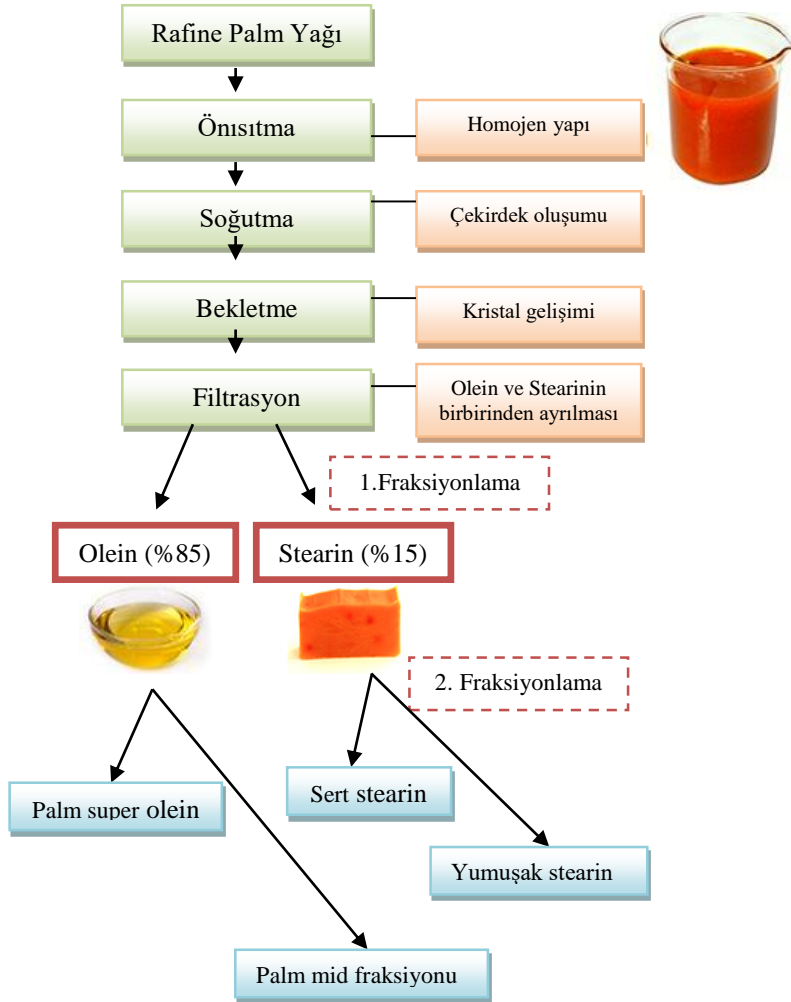
olmaması, trans yağ asidi içermemesi, yüksek miktarda doğal antioksidan bileşenleri içermesi ve rafine ürünün yüksek oksidatif kararlılığı nedeniyle palm yağı gıda sanayinde margarin, unlu mamuller, pasta, çikolata, dondurma ve benzeri ürünlerin üretiminde tercih edilmektedir (Traitler ve Dieffenbacher 1985, Akusu ve ark. 2000, Berger 2005, Bin Ismail 2005, Matthäus 2007, Pande ve ark. 2012, Imoisi ve ark. 2015, Waisundara 2018). FAO/WHO ortak kuruluşu olan uluslararası Codex Alimentarius Komisyonu (1999) tarafından yemeklik yağ çeşidi olarak kabul edilen palm yağı “kızartma yağı” olarak da restoranlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Palm çekirdek (kernel) yağı ise daha çok kozmetik ve sabunculuk sektöründe uygulama alanı bulmaktadır (Kuntom ve Kifli 1998, Berger 2003). Palm yağı üretiminin atığı olan pulp, kabuk ve püsküller yenilenebilir elektrik, biyodizel, biyogaz, biyohidrojen, biyoplastik ve etanol üretiminde değerlendirilmektedir (Ramli ve ark. 2007, Yee ve ark. 2009, Shen ve ark. 2010, Borugadda ve Goud 2012, Seng ve ark. 2012, Isroi ve ark. 2017, Sakdasri ve ark. 2017, Zahan ve Kano 2018).

### **2.3. Palm Yağının Fraksiyonları ve Özellikleri**

#### **2.3.1. Palm Yağı Fraksiyonları**

Bitkisel ve hayvansal yağların çoğu, doğal formlarında yalnızca sınırlı bir uygulamaya sahip olmaktadır. Yapılarında yer alan yağ asitlerinin kompozisyonu ve triaçilgliserollerdeki dağılımı kullanım alanını sınırlayan ve/veya belirleyen fiziksel özelliklerden erime noktası ve erime karakteristiği üzerinde etkili olmaktadır. Bu nedenle yağların gıda maddelerinde kullanımlarını çeşitlendirmek için çeşitli interesterifikasyon, hidrojenasyon ve fraksiyonasyon gibi fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar gerekmektedir. Genel ifade ile yağların değişik bileşenlere ayrılması işlemi olarak tanımlanan “fraksiyonasyon” fiziksel özelliklerinden faydalanılarak bir karışımı farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki ya da daha fazla bileşene ayrılmasıdır. Tamamen geri dönüştürülebilir fiziksel ve/veya termo-mekanik değişim işlemidir. Ayırma, bileşenlerin katılaşma, çözünürlük ya da uçuculuk farklılıklarına dayanabilmektedir. Fraksiyonlama ile yemeklik yağ soğutulmakta ve kristalleşme gözlenmektedir. Bu nedenle fraksiyonasyonda kritik nokta kristallerin seçilmesini ve ayırmayı doğrudan etkilediği için soğutmanın kontrollü koşullar altında yapılmasıdır. Fraksiyonasyon işlem ve kristalizasyon yöntemine göre kuru, deterjan ve çözücü fraksiyonlaşması olarak üç gruba ayrılmaktadır (Hamm 1995, Timms 2005, Huey ve ark. 2015, Omar ve ark. 2015, Hashem ve ark. 2018).

Fraksiyonlama işlemi genellikle palm yağında amaca uygun katı ve sıvı fazların elde edilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Palm yağını, düşük erime noktalı ve yüksek erime noktalı iki farklı sıvı fraksiyona ayırmak için triaçilgliserollerin kristalleşme özelliklerindeki farklılıklar kullanılmaktadır. Palm yağı, farklı fraksiyonlar veren en önemli yağlardan biridir (Şekil 2.9; Gee 2007, Kellens ve ark. 2007). Fraksiyonasyon işlemi ile palm yağından sıvı yağ (%65–70) “palm olein” ve katı yağ (%30–35) “palm stearin” elde edilmektedir. Palm olein sıvı yağ olarak kullanılmakta olup; soğukta stabildir. Palm yağının birinci kademe fraksiyon ürünü olan stearin, ikinci bir fraksiyonasyon işlemi ile süper stearin ve yumuşak stearine ayrılmaktadır. Yumuşak stearin ise ekonomik değeri yüksek olan kakao yağı benzeri yağların üretiminde değerlendirilmektedir.



Şekil 2.9. Palm Yağının Fraksiyonlara Ayrılması

**Palm Olein**



Palm olein, palm yağının kontrollü sıcaklıkta kristalleşmesi ve kristallerin filtrasyon yoluyla uzaklaştırılması ile elde edilen sıvı fraksiyondur. Palm olein, palm yağına göre daha yüksek miktarda oleik asit (%39–45) ve linoleik asit (%10–13) içermektedir. Erime noktası 18–20°C aralığında olduğu için oda sıcaklığında (25±2°C) sıvı formda bulunmaktadır (Siew ve ark. 1995, Noor Lida ve ark. 2002). Palm oleinin daha ileri fraksiyonlanmasıyla “süper olein” adı verilen daha doymamış bir fraksiyon elde edilmektedir. Bu fraksiyon %43–49 oleik asit ile %10–15 linoleik asit içermektedir ve 60 ya da daha yüksek iyot sayısı değerine sahiptir. Bu nedenle, süper olein normal oleinden daha berrak ve stabil iken daha düşük bulutlanma noktasına sahiptir (Sue 2009).

### ***Palm Stearin***

Palm stearin, palm yağının daha sert olan fraksiyonudur. Daha yüksek doymuş yağ asitleri ve triaçilgliserol oranına sahiptir. Erime noktası 48–50°C olan palm stearinin palmitik asit içeriği %49–68 iken oleik asit içeriği %24–34 arasında değişmektedir (Sue 2009). Süper oleinin ikinci kez fraksiyonlanmasıyla kakao yağı benzeri yağ üretiminde kullanılan “palm orta fraksiyonu” (PMF, palm mid fraction) elde edilmektedir (Noor Lida ve ark. 2002). Kakao yağı eşdeğeri olarak kullanılan PMF’in fiziko-kimyasal özellikleri palm olein ve palm stearin’in karışımı şeklinde olup %60 palmitik asit, %40 oleik asit ve yüksek miktarda ikili doymuş triaçilgliseroller (SUS) içermektedir. Palm stearin doğal bir katı yağ kaynağı olduğu için katı yağ işlevi gerektiren gıdalarda stabilite sağlamak amacıyla kullanılabilir (Kellens ve ark. 2007).

### **2.3.2. Palm Yağı ve Palm Çekirdek (Kernel) Yağının Özellikleri**

Palm ağacından elde edilen palm meyvesi iki farklı yağ kaynağıdır. Palm yağı, palm meyvesinin mezokarp kısmından; palm kernel yağı ise çekirdekten elde edilmektedir. Aynı ağaçtan elde edilmelerine rağmen, palm ve palm çekirdeği yağları özellikleri bakımından farklılık göstermektedirler (Rognon ve Wuidart 1996, Gibon 2012, Tan ve Nehdi 2012).

Tüm yağlar yağ asitlerini içeren triaçilgliserol yapısına sahiptir. Farklılıkları, gliserole bağlı yağ asitlerinin (-RCOOH) türlerinden kaynaklanmaktadır. Palm yağı, yaklaşık %50 doymuş ve %50 doymamış yağ asitleri içeriğiyle dengeli bir yağ asidi kompozisyonuna sahiptir (Mukherjee ve Mitra 2009).

Palm yağı ve palm çekirdek yağ tropikal yağlar olarak bilinmekle birlikte palm çekirdeği yağı hindistan cevizi yağı gibi yüksek laurik asit (C12:0) içeriğine bağlı olarak ‐laurik yağlar‐ sınıfına dahil edilmektedir. Palm yağı ise palmitik (C16:0) ve oleik (C18:1) yağ asitleri zengindir (Çizelge 2.1). Palm çekirdeği yağı, palm yağına göre daha yüksek doymuş yağ asidi içermektedir. Doymuş yağ asitlerinin palm çekirdeği yağındaki oranı %80'in üzerinde iken, palm yağında %50'ye yakındır. Tekli doymamış yağ asitleri, palm ve palm çekirdeği yağlarında sırasıyla ortalama %40 ve %15 iken, çoklu doymamış yağ asitleri sırasıyla %10 ve %3 olarak belirlenmiştir. Palm çekirdeği yağının bu tipik bileşimine bağlı olarak palm yağına göre (IV: 51–53) daha düşük iyot değeri (IV: 16–19) gösterdiği bildirilmiştir (Petrauskaite ve ark. 2000).

**Çizelge 2.1.** Palm ve palm kernel yağının yağ asitleri kompozisyonu

Yağ Asitleri	% miktar (GC ile)	
	Palm Yağı	Palm Kernel Yağı
<b>Kaprilik Asit (C8:0)</b>	nd	3,6
<b>Kaprik Asit (C10:0)</b>	nd	3,5
<b>Laurik Asit (C12:0)</b>	0,2	47,8
<b>Miristik Asit (C14:0)</b>	0,9	16,3
<b>Palmitik Asit (C16:0)</b>	44,9	8,5
<b>Palmitoleik Asit (C16:1, cis n-7)</b>	0,1	nd
<b>Stearik Asit (C18:0)</b>	4,1	2,6
<b>Oleik Asit (C18:1, cis n-9)</b>	40,6	15,3
<b>Linoleik Asit (C18:2, cis n9,12)</b>	9,0	2,4
<b>Linolenik Asit (C18:3, cis alpha n9,12,15)/ gamma 6,9,12)</b>	0,2	nd
<b>Doymuş Yağ Asitleri (SFA)</b>	50,1	82,3
<b>Tekli Doymamış Yağ Asitleri (MUFA)</b>	40,7	15,3
<b>Çoklu Doymamış Yağ Asitleri (PUFA)</b>	9,2	2,4

nd: tespit edilemedi

Yağlardaki triaçilgliseroller, bileşimlerine göre üçlü doymuş (SSS), ikili doymuş (SSU/SUS), ikili doymamış (SUU/USU) ve üçlü doymamış (UUU) olmak üzere dört grupta sınıflandırılabilir. Bu farklı TAG'ler fraksiyonlama işlemleri ile birbirinden ayrılmaktadır (Edem 2002, Noor Lida ve ark. 2002, Kellens ve ark. 2007). Birbirinden farklı yağ asidi profillerinin bir sonucu olarak palm ve palm çekirdeği yağlarının triaçilgliserol bileşimi de büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Üçlü doymuş triaçilgliseroller (StStSt) palm çekirdek yağında 10 kat daha fazla bulunmaktadır, en baskın triaçilgliserol LaLaLa (ortalama %22)'dir ve bunu

LaLaM (ortalama %17) takip etmektedir. Palm yağı ise önemli bir POP (dipalmito-olein) kaynağıdır ve bu TAG toplam yağ içinde en çok bulunan triaçilgliserol (ortalama %30)'dür (Çizelge 2.2; Chen ve ark. 2007).

**Çizelge 2.2.** Palm ve palm kernel yağının triaçilgliserol kompozisyonu

TAG	% miktar (HPLC ile)	
	Palm Yağı	Palm Kernel Yağı
CCLa	nd	6,1
CLaLa	nd	9,0
LaLaLa	nd	21,8
LaLaM	nd	17,0
LaLaO	nd	5,8
LaMM	nd	8,9
LaLaP	nd	0,8
LaMO	nd	5,0
LaPM	nd	4,6
LLO	0,4	nd
LaOO	nd	3,8
PLL	2,5	nd
MLP	0,8	nd
OOL	1,9	nd
LaOP	nd	4,6
MMO	nd	nd
LaPP	nd	2,4
MPP	0,4	nd
MOO	nd	1,9
POL	10,7	nd
PLP	10,1	nd
MOP	nd	2,1
OOO	4,1	2,0
POO	23,5	2,0
POP	29,6	1,1
PPP	6,0	0,3
SOO	2,6	0,5
POS	5,4	0,3
PPS	1,2	nd
SOS	0,8	nd
StStSt	7,6	70,9
StUSt	46,7	18,9
StUU	39,3	8,2
UUU	6,4	2,0

*nd: tespit edilemedi*

Diğer bitkisel yağalara benzer şekilde palm yağının %95'inden fazlası, her biri üç yağ asidi ile esterleşmiş olan triaçilgliserollerden oluşmaktadır. Mezokarptan yağın ekstraksiyonu sırasında, hidrofobik olan TAG'ler yağda çözünebilir diğer hücrel bileşenleri de bağlayarak ayrışmaktadır.

Bu yağda çözünebilen hücrenel bileşenler iki grupta incelenebilir. Birinci grupta TAG'lerin biyosentezindeki metabolitler ve lipolitik aktiviteye sahip bileşenler yer almaktadır.

Bunlar arasında monoaçilgliseroller (MAG'ler), diaçilgliseroller (DAG'ler), serbest yağ asitleri (FFA'lar), fosfatitler, esterler ve steroller bulunmaktadır. İkinci grupta ise toplam yağ içinde %1'den az miktarda bulunan hidrokarbonlar, alifatik alkoller, serbest steroller, karotenoidler, tokoferoller, tokotrienoller, fenolik bileşenler, pigmentler ve iz metaller gibi minör bileşenler yer almaktadır (Sundram ve ark. 2003, Akinola ve ark. 2010, Li ve ark. 2012, May ve Nesaretnam 2014, Mancini ve ark. 2015). Fosfolipitler ve glikolipitler, palm yağının polar lipitleridir. Fosfolipid miktarı fosforun yağ kalitesi üzerindeki olumsuz etkisinden dolayı önemlidir.

Yüksek asitliğin bir sonucu olarak palm yağı ve palm çekirdek yağı yüksek diaçilgliserol içeriğine sahiptir (Petrauskaite ve ark. 2000). Çoğu bitkisel yağda olduğu gibi,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -DAG'ler (ya da 1,3-DAG) palm yağında baskın olan DAG'lerdir (Koushki ve ark. 2015). Palm yağının diaçilgliserol içeriği, bazı premium yağlarda %4–5, en kötü durumlarda %10–11 aralığında değişmektedir. Avrupa'da işlenen ham palm yağlarındaki tipik diaçilgliserol değerleri ise %7–8 aralığındadır.

Son yıllarda margarinler, sürülebilir yağlar, unlu mamuller, kızartılmış yiyecekler, dondurulmuş turtalar, pizzalar ve tuzlu atıştırma malzemeleri gibi tüketim miktarları yüksek ürünlerde kullanılan hidrojen/kısmi hidrojen yağlarının kullanımını sınırlayıcı ya da azaltıcı uygulamalara yönelik öneriler yapılmaktadır. Bunun nedeni, hidrojen/kısmi hidrojen yağlarının kardiyovasküler hastalık riskini artıran *trans* yağ asitlerinin kaynağı olmasıdır (Pande ve ark. 2012).

Doymamış yağ asitlerinde belirlenen geometrik bir izomerizasyon olan *trans* izomeri çift bağlar etrafındaki karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının konfigürasyonuna göre şekillenen bir izomerizmdir. *Trans* formdaki yağ asitlerinin moleküler yapısı doymuş yağ asitlerinin düz zincirine benzerlik göstermektedir, ancak çift bağ noktasında hafif kıvrılma yapar, çift bağ açısı daha küçüktür ve açıl zinciri daha doğrusaldır. Bunun sonucunda aynı sayıda karbon, hidrojen ve oksijen atomlarına sahip olan iki izomer farklı üç boyutlu yapılara ve fiziksel özelliklere sahip (erime noktası, kristal yapı, sürülebilirlik ve termodinamik stabilite gibi) olmaktadır (Larqu e ve ark. 2001). Bitkisel yağların kimyasal, fiziksel ve duyuşsal özelliklerini değiştirerek kullanım alanını genişletmek amacıyla uygulanan hidrojenasyon, kısmi hidrojenasyon, biyohidrojenasyon ve rafinasyon gibi işlemler sırasında doğal olarak yağ bünyesinde bulunan *trans* yağ asitlerine

ilave olarak da *trans* yağ asitleri oluşmaktadır. Burada sıcaklık, karıştırma hızı, hidrojenasyon basıncı, katalist ve konsantrasyonu, kullanılan mikrobiyel lipaz, buhar sıcaklığı, deodorizasyon süresi gibi parametreler etkili olmaktadır (Mozaffraian ve ark., 2006,2009, Ratnayake ve ark. 2009a,b, Adhikari ve ark. 2010, Brouwer ve ark. 2013 )

*Trans* izomerlerinin insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinin olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmektedir (Stender ve ark. 2001, L'Abbe ve ark. 2009, Teegala ve ark. 2009, Lee ve ark. 2010, Arcand ve ark. 2014). En önemli etkileri doymuş yağ asitleri gibi LDL kolesterol miktarını arttırarak ve HDL kolesterol miktarını düşürerek kardiyovasküler hastalıklar olmak üzere farklı birçok hastalığın riskini yükseltmeleridir. Artan toplumsal sağlık bilinci ve beslenmenin önemi tüketicileri *trans* yağ asitlerini içeren ürünlerin kullanımını sınırlamaya ve günlük alımı azaltmaya zorlamaktadır.

*Trans* yağ kullanımının azaltılması amacıyla ürünler yeniden formüle edildiğinde *trans* yağ yerine palm yağının kullanılması düşünülmüştür. Palm yağı kolza tohumu ya da ayçiçeği yağına göre daha yüksek miktarda doymuş yağ asidi içermesine rağmen oda sıcaklığında yarı katıdır ve bu nedenle hidrojenizasyona ihtiyacı yoktur (Mukherjee ve Mitra 2009). Bu özelliği ile palm yağı hidrojene/kısmi hidrojene katı yağlara alternatif olmaktadır (Malaysian Palm Oil Board 2012). Uygun maliyeti nedeniyle katı yağa gereksinim duyulan özelliklerin oluşumuna katkıda bulunduğu için palm yağı son yıllarda endüstriyel formülasyonlarda *trans* yağ asitlerinin yerine geçmektedir. Bu şekilde hem endüstrinin gerektirdiği özelliklere sahip olan (örneğin doku, tat, tekstür, raf ömrü) hem de *trans* yağ asitlerinden kaynaklanan olumsuz sağlık etkilerine neden olmayan alternatif gıdalar üretilebilmektedir.

Palm meyvesi, tokoferoller, tokotrienoller, fitosteroller, glikolipitler, steroller, fosfolipitlerler, glikolipitlerler ve koenzimQ10 ile birlikte önemli miktarda karotenoidleri içermektedir (Goh ve ark. 1994, Sambanthamurthi et al. 2000, Sen ve ark. 2007, 2010, Han ve May 2010, Fattore ve Fanelli 2013). Ham palm yağı en zengin karotenoid (500–700 ppm) ve E vitamini (600–1000 ppm) kaynaklarından biridir (Goh ve ark. 1985, Yap ve ark. 1997, Ong ve Goh 2002). Karotenler ve tokoferoller palm yağına stabilite sağlamakta ve besin değerini arttırmaktadırlar. Yüksek karoten içeriği palm yağının kendine özgü derin kırmızı-turuncu rengi oluşturmaktadır (Choo ve ark. 1992, 1993, Othman ve ark. 2010, Aliyu-Paiko ve ark. 2012). Ancak bu doğal antioksidan

bileşenler ham yağda yüksek miktarlarda bulunurken rafinasyon işlemi sırasında uzaklaştırılmaktadır (Nagendran ve ark. 2000, Othman ve ark. 2010, May ve Nesaretnam 2014).

Kırmızı-turuncu renkli olan palm yağı, havuçtan 15 kat ve domatesten 300 kat daha yüksek olan 500–800 mg pro-vitamin A (karotenoidler) içermektedir (Sundram ve ark. 2003, Andreu-Sevilla ve ark. 2009). Çalışmalar beta karoten ile oral, faregeal, akciğer ve mide kanserleri gibi bazı kanser türlerinin önlenmesi arasında ilişki olduğunu göstermektedir. Ayrıca A vitamin eksikliği durumunda palm yağının diyetle mutlak yer alması önerilmektedir (Ahmad ve Idris 2005). Yapılan çalışmalar palm yağının A vitamini eksikliğini sentetik A vitaminine başvurmaya gerek kalmadan önlediğini vurgulamaktadır. (You ve ark. 2002).

E vitamini,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - tokoferol ve  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -tokotrienol gibi yapısal olarak ilişkili sekiz bileşiğe karşılık gelen ortak bir terimdir. Tokoferoller daha çok zeytin, ayçiçeği, mısır ve soya yağlarında, tokotrienoller ise arpa ve pirinç kepeğinde bulunmaktadır. Ham palm yağı tokoferol ve tokotrienol içeriğinin yüksek olmasıyla en zengin E vitamin kaynaklarından biridir (519–531 mg/L) (Andreu-Sevilla ve ark. 2009). Palm yağının tokotrienol bakımından zengin fraksiyonundaki tokotrienol içeriğinin %70–80 arasında olduğu ve ağırlıklı olarak  $\gamma$ - (%46) ile  $\alpha$ -tokotrienollerden (%22) oluştuğu bildirilmiştir. Tokotrienollerin kanser önleyici ajan rolü oynadığı, oral ve enjekte edilmiş hayvan modellerinde tokotrienollerin tümör büyümesini önlediği ve nöronların yapı ile fonksiyonunda ilerleyici kayıplara karşı korunmada potansiyel terapötik etkisinin olduğu bildirilmiştir (Sundram ve ark. 1992, McIntyre ve ark. 2000, Ju ve ark. 2010, Kannappan ve ark. 2012, Chin ve Tay 2018).

Palm yağının potasyum, kalsiyum, fosfat, sodyum, demir ve çinko gibi mineraller için iyi bir kaynak olduğu ve bu katyon ile anyonları düşük olan bireylerin diyetlerinde palm yağına yer vermeleri gerektiği ifade edilmektedir (Onyeike ve Acheru 2002, Atasie ve Akinhami 2009, Sutapa ve Analava 2009, Li ve ark. 2012, Tan ve ark. 2017).

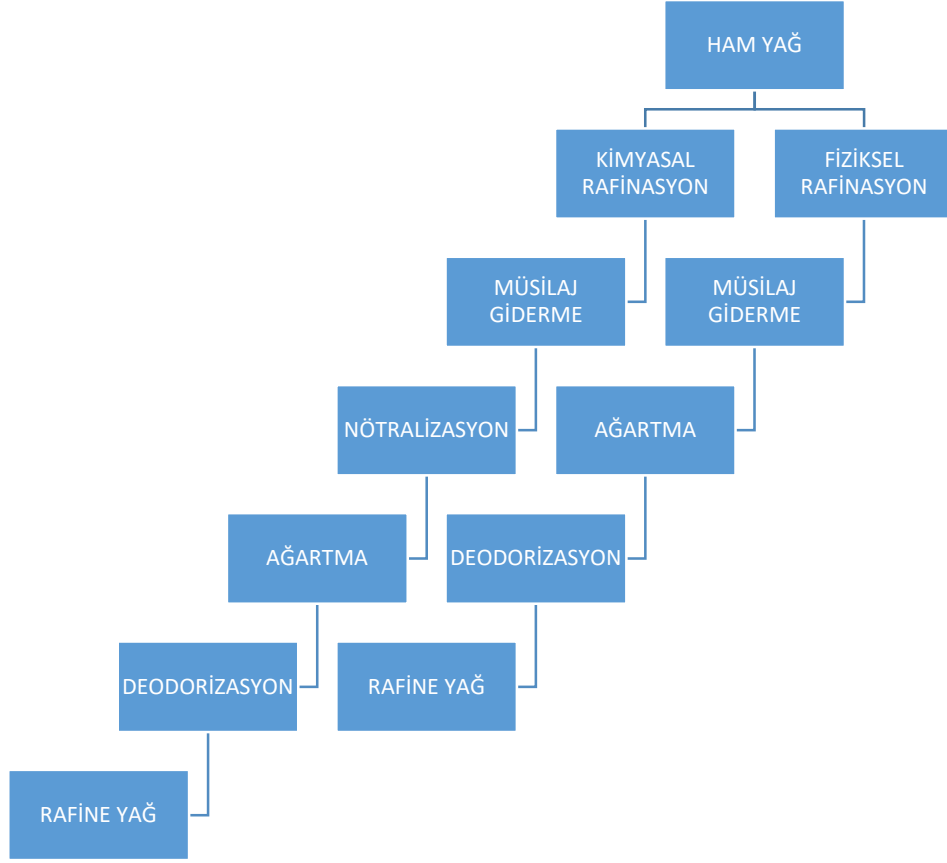
## **2.6. Ham Palm Yağı ve Palm Çekirdek (Kernel) Yağının Rafinasyonu**

Palm ham yağı, palm meyvesinin mezokarp kısmından fiziksel işlemler ve ekstraksiyonla elde edilen, kimyasal işlem görmemiş bir yağdır. Diğer bitkisel kaynaklı yağlarda olduğu gibi en önemli bileşeni triaçilgliserollerdir (%98-99 oranında). Bunların dışında serbest yağ asitleri, monoaçilgliseroller, diaçilgliseroller, fosfolipidler, serbest ve esterleşmiş bitkisel steroller, fenolik maddeler, triterpen alkoller, tokoller (tokoferoller, tokotrienoller), hidrokarbonlar

(skualen, karotenler vb.), iz metaller (demir, sülür, bakır vb.), oksidasyon ürünleri, yapışkan maddeler, vakslar, pestisit kalıntıları, tat ve koku bileşenleri gibi minör bileşenleri de içermektedir (Schwartz ve ark. 2008).

Ham yağların insan tüketimi için kabul edilebilir hale gelmesi amacıyla bu bileşenlerin kısmen/tamamen yağ bünyesinden uzaklaştırılması ya da miktarlarının belirli düzeye düşürülmesi gerekmektedir. Bu nedenle ham yağlar, oksitlenme/acılaşıma süreleri ile raf ömrünü uzatmak amacıyla rafine edilmektedirler. Fiziksel ve kimyasal rafinasyon olarak bilinen temel iki ana rafinasyon yöntemi bilinmektedir (Şekil 2.9). Bu rafinasyon kademelerinde, yağın kimyasal yapısında ve biyoaktif bileşenlerinde istenmeyen nitel ve nicel değışiklikler meydana gelmektedir. Stabil yapıyı etkileyen *trans*/serbest yağ asitleri, polimerik ve oksitlenmiş triağılgliceroller gibi istenmeyen minor bileşenleri uzaklaştırırken yağ bünyesindeki tokoferoller, tokotrienoller, karotenoidler, fenolik bileşikler, mineraller gibi biyoaktif bileşenlerde kayıplar olmaktadır. Bu biyoaktif bileşenlerin alkali asitlik giderme işleminde nötr yağdan uzaklaştırılan sabun, renk açma işleminde oluşan kullanılmış ağartma toprağı, deodorizasyon ve su buharı distilasyonu sırasında oluşan distilat ile kayıplarını minimize edilmesi de gerekmektedir (Yemişçioğılu ve ark. 2016).

Fiziksel rafinasyonun esası yağ asitlerinin yüksek vakum altında ısıtılarak damıtılması yani ayrılmasıdır. Yöntemin avantajları arasında daha yüksek verim, daha az kimyasal madde kullanımı (fosforik asit, sitrik asit, kostik ve sülürük asit) ve daha az atık üretimi yer almaktadır. Fakat ağartma toprağı genellikle daha fazla tüketilmektedir. Kimyasal rafinasyonda, alkali ile asitlik giderildiğı için deodorizasyon genellikle daha düşük sıcaklıklarda yapılmaktadır. Kimyasal rafinasyonda serbest yağ asitleri ve fosfatitlerin bir çoğı alkali nötralizasyon işleminde uzaklaştırılırken, fiziksel rafinasyonda bu ayrışma deodorizasyon sırasında olmaktadır. Fiziksel rafinasyonda deodorizasyon işleminde daha yüksek sıcaklık gerektirdiğinden, müsilağ giderme ve ağartma işlemleri daha önem kazanmaktadır.



**Şekil 2.10.** Yemeklik Yağlara Uygulanan Fiziksel ve Kimyasal Rafinasyon İşlemi

En uygun rafinasyon yöntemini belirlemede kritik parametre “ham yağ kalitesi”dir. Diğer önemli parametreler ise ham yağın asitliği, sabunsu maddelerin uzaklaştırılması ve çevre-atık mevzuatı’dır. Rafinasyon maliyetleri düşünüldüğünde fiziksel rafinasyon ham yağın asitliği yüksek ise tercih edilmektedir. Bu nedenle yüksek başlangıç serbest yağ asidi içeriğine ve nispeten düşük fosfatitlere sahip ham palm yağı ve palm çekirdeği yağı için fiziksel rafinasyon uygulanmaktadır. İşlem parametreleri tokoferoller, tokotrienoller, karotenoidler, fenolik bileşenler gibi biyoaktif bileşenlerin yağ bünyede maksimum düzeyde kalması için uyarlanabilmektedir. Bununla birlikte, kimyasal rafinasyon da kullanılmaktadır (Gibon ve ark. 2007).

Ham yağ kimyasal olarak rafine edildiğinde, serbest yağ asitleri ve fosfatitler alkali nötralizasyonu ile uzaklaştırılmaktadır. Suda hidrate olmayan fosfatitler önce %0,03-0,1 (w/w) konsantre fosforik asit ilave edilerek aktive edilmektedir. Bu asidik ön işlem, yüksek miktarda suda hidrate olmayan fosfolipit içeren ham palm yağı için gerekli iken, çok düşük fosfatit



içeriğine sahip ham palm çekirdeği yağı için gerekmemektedir. Emülsiyon oluşumunun önlenmesi için, NaOH çözeltinin miktarı başlangıçtaki serbest yağ asidi içeriğinin %10-30 fazlası olarak hesaplanmaktadır. 20-22 Baumé olan kostik çözeltisi 90-95°C'deki yağa ilave edilerek karıştırılmaktadır. Çok yüksek sabunlaşma kayıplarını önlemek amacıyla temas süresi genellikle kısa olup yaklaşık 30 sn'dir. Karışım, hafif faz (nötr yağ) ile ağır fazın (sabunsu madde) ayrıldığı santrifüjlere iletilmektedir. Hafif faz iz miktarda sabun, fosfatit, serbest alkali çözeltisi ve diğer çözülebilir safsızlıklar içermektedir. 90°C'de ikinci bir santrifüj ile tekrar yıkanmaktadır. Nötrleştirilmiş yağın serbest yağ asitliği değeri %0.08–0.25 aralığında ve sabun miktarı ise 50 ppm' in altında olmaktadır. Serbest yağ asitleri sodyum sabunlarına dönüştürülmektedir. Nötr yağ deodorizasyon öncesi ağartılmaktadır (Gibon ve ark. 2007).

Ham palm ve palm çekirdeği yağı fiziksel yöntemle göre rafine edilecekse ilk işlem fosfatitlerin müsilaaj giderme (degumming) sırasında uzaklaştırılmasıdır. Serbest yağ asitleri ise buhar distilasyonu/deodorizasyon sırasında damıtılarak uzaklaştırılmaktadır (Gibon ve ark. 2007). Öncelikle sıcak ham yağa 0,05–0,1 (w/w) oranında %40–65'lik fosforik asit ilave edilerek sürekli karıştırılmaktadır. Kısa bir bekletme süresinden sonra, asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağı ile 80-120°C'de vakum altında temas ettirilmektedir. İşlem bitiminde ağartma toprağı filtrasyon ile uzaklaştırılmaktadır. Palm yağındaki karotenoidler gibi renklendirici pigmentlerin bir kısmı “Van der Waals” yüzey çekim kuvvetlerini içeren ağartma killeri üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilmektedir; yağın fosfor miktarı <2 ppm'in altına düşmektedir, stabilite ve rengi olumsuz yönde etkileyen iz metal içeriğini azaltılmaktadır (Fe <0,1 ppm, Cu <0.05 ppm) ve oksidasyon ürünlerini minimize edilmektedir (Gibon ve Tirtiaux 1998). Sıcaklık, nem, ağartma toprağının yapısı (partikül büyüklüğü, dağılımı) ve türü (nötr ya da asitle aktive edilme) ağartma işleminin verimini etkilemektedir (Transfeld ve Scheinder 1996).

Geleneksel kimyasal ve fiziksel rafinasyonda; asitlik giderme işleminde kuvvetli alkali çözeltilerinin, renk açma işleminde ise asitle aktifleştirilmiş ağartma topraklarının kullanılması, deodorizasyon ve su buharı distilasyonu sırasında yüksek sıcaklık, çok düşük basınç uygulanması; tokoferoller, fenolik maddeler, bitkisel steroller, skualen, karotenoidler gibi biyoaktif bileşenlerin kaybına ya da bu bileşenlerin yapısal değişikliğe uğramalarına neden olmaktadır. Bu nedenle yağın bünyesindeki biyoaktif bileşenlerin kaybını minimize eden yeni rafinasyon yaklaşımları gündeme gelmiştir. “Minimal rafinasyon” olarak tanımlanan bu teknolojik uygulamalarda rafinasyon kademelerinde daha ılıman koşulların uygulanması,

alternatif yardımcı maddelerin kullanılması ve rafinasyon kademelerinin azaltılması ile biyoaktif bileşenleri daha yüksek miktarda içeren bitkisel rafine yağların üretilebileceği, işletme masraflarının azaltılabileceği ve rafinasyon koşullarıyla oluşan proses bulaşanlarının minimize edilebileceği belirtilmektedir (Schwartz ve ark. 2008, Yemişçioğlu ve ark. 2016, Ghazani ve Marangoni 2013).

## 2.5. Palm Yağı ve Fraksiyonlarının Kullanım Alanları

Palm yağı ve fraksiyonlarının yüksek katı yağ içeriği, yüksek oksidatif stabilitesi, uzun raf ömrü, yüksek ve düşük erime noktalı TAG'ler, yavaş kristalleşme özellikleri, yapısal sertlik, rekabetçi fiyat ve sürekli tedarik gibi bazı özellikleri margarinden salata soslarına kadar çok çeşitli gıda uygulamalarında kullanılmasına izin vermektedir (Edem 2002).

Palm ve palm çekirdek yağının kullanım alanları:

- ☼ Çikolatalarda pürüzsüz parlak bir görünümün sağlanması ve erimenin önlenmesi
- ☼ Margarinin oda sıcaklığında sürülebilir formda olması
- ☼ Süt ürünlerinin emülsifiye edilmesi ve kıvam artırılması
- ☼ Et ürünlerinde et parçalarının birbirine bağlanması, suyun yapıdan uzaklaştırılması, lezzet ve aromanın geliştirilmesi
- ☼ Dondurulmuş pizza hamurlarında yapışmanın engellenmesi
- ☼ Dondurmada pürüzsüz ve kremi bir yapının oluşturulması
- ☼ Vejetaryen ve vegan ürünlerinin tekstürel özelliklerinin geliştirilmesi
- ☼ Sabun, şampuan, deterjan gibi temizlik ürünlerinde kıvamın geliştirilmesi
- ☼ Ruj ve fondötenlerde sıcaklığa dayanım, pürüzsüzlük ve kolay uygulamanın sağlanması

### ***Margarin ve Pastacılık***

Margarin, en az %80 lipit fazdan oluşan bir yağda su emülsiyonudur (Nor Aini ve Miskandar 2007). Sertlik ve erime noktasına göre farklı tipte margarinler bulunmaktadır (Weiss 1983). Bitkisel yağlar margarin üretimi için gerekli katı yağ içeriği ve erime davranışına sahip olmak üzere modifiye edilmektedir. Hidrojenasyon soya, kanola ve ayçiçeği gibi sıvı yağları katı yağlara dönüştürmek için uygulanan ana işlemdir. Kısmi hidrojenasyon *trans* yağ asitlerinde artışa neden olmaktadır. Yüksek miktarda *trans* yağ asidi alımı, koroner kalp hastalığı (Hu ve

ark. 1997) ve kanser (Astorg 2005) riskini de artırmaktadır. Oda sıcaklığında hidrojenasyona ihtiyaç duymadan yarı-katı formda olması ve margarinde istenilen kıvam, doku ve yapıyı sağlaması palm yağını margarin ve pastacılık uygulamalarında bitkisel yağlara göre avantajlı duruma getirmektedir (Nor Aini ve Miskandar 2007). Düşük miktarda da olsa çoklu doymamış yağ asitleri ile yüksek oranda karotenoid, tokoferoller ve tokotrienoller içermesi palm yağı ile fraksiyonlarının oksidasyon direncini artırmaktadır (Sambanthamurthi ve ark. 2000).

Margarin formülasyonları için genellikle %25 palm yağı kullanılmaktadır. Daha yüksek kullanım margarinin ağızda erimesini sınırlamaktadır (Sue 2009). Palm süper oleini kase margarinde %40 ve blok margarinde %80 oranında kullanılabilirken, palm stearin küvet margarin formülasyonunda %10-15 oranında sıvı yağ ile karıştırılarak kullanılmaktadır (Nor Aini ve Miskandar 2007).

Sıvı margarin kısmi kristalize yağdan elde edilen akışkan kıvamlı bir margarindir. Akışkanlık ve emülsiyon stabilitesinin sağlanması katı yağ içeriğinin düşük olmasına bağlıdır. Hamur katmanlarını ayırmak ve düzgün/esnek bir tekstür oluşturmak için kullanılan pastacılık margarinleri ise kuvvetli mekanik yoğurmaya dayanmak için yüksek miktarda katı yağdan oluşmaktadırlar. Palm, palm olein ve palm süper olein sıvı margarin formülasyonda istenen kıvamın ve yapısal özelliklerin oluşumu için kullanılmaktadır (Nor Aini ve ark. 2002, Nor Aini ve Miskandar 2007).

Vanaspati tipi margarinler Hindistan Yarımadası'nda ve bazı Orta Doğu ülkelerinde yaygın olarak kullanılan ve hidrojene bitkisel yağlardan üretilen yemeklik katı yağlardır. Daha çok tereyağı ile hayvansal eritme yağlarının kullanıldığı ürünlerde bu yağlara alternatif olarak kullanılmaktadır. Vanaspati oldukça sert konsistens göstermekte ve yapısı granül kristallerden kuru ve ufalanana kadar değişmektedir. Bu farklı dokular, palm yağı, palm olein ve palm stearin kombinasyonları ile elde edilebilmektedir. Vanaspati'nin erime noktası ve kompozisyonu ülkelere göre değişiklik göstermekle birlikte en yaygın formülasyonlar %20 palm stearin ve %80 palm yağı; %20 palm stearin, %40 palm yağı ve %40 hidrojene soya yağından oluşmaktadır (Sue 2009). *Trans* yağ içermeyen vanaspati, %70 palm stearin ve %30 kanola yağının interesterleştirilmiş karışımı ve/veya palm yağı/palm stearin/palm olein ya da palm yağı/palm stearin/palm çekirdeği olein gibi yağların karışımları kullanılarak formülize edilebilmektedir (Kheiri 1987, Farmani ve ark. 2006).

## ***Kızartma***

Derin yağda kızartma yemek hazırlamak için tüketiciler tarafından tercih edilen lezzetli yiyeceklerle sonuçlanan kolay, hızlı, ucuz ve popüler bir yöntemdir. Kızartma yağı tamamen bitkisel yağ, tamamen hayvansal yağ ya da her ikisinin karışımı olabilmektedir. Yağın seçimi ekonomik, besleyici, fiziksel ve kimyasal kalite faktörlerine dayanmaktadır. Yiyecekler 150-190°C arasındaki sıcak yağa batırılmakta ve yağ ile yiyecek arasındaki ısı ve kütle transferi ile yiyeceğin pişmesi sağlanmaktadır. Yağ sadece bir ısı transfer aracı olarak işlev görmeyerek, aynı zamanda kızartılmış ürüne lezzet, tat ve koku da vermektedir. Ancak kızartma sırasında yağ asitlerinin oksidasyonu, polimerizasyonu ve hidrolizi gibi bir dizi kimyasal reaksiyon sonucu sağlık üzerinde olumsuz etkileri olan uçucu ve uçucu olmayan bazı bileşikler de sentezlenmektedir. Ayrıca, kızarmış ürünün kalitesi ve kararlılığı da azalmaktadır (Choe ve Min 2006, Mathäus 2007). Bir kızartma yağının gerektirdiği temel özellik, oksidasyon ve polimerizasyon açısından yüksek bir stabiledir. Doymamış yağ asitlerinin, özellikle de çoklu doymamış yağ asitlerinin içeriği, kızartma yağına yüksek oksidatif stabilite kazandırmak için minimize edilmelidir (Noor Lida ve ark. 2002). *Trans* yağ asidi içermeyen palm yağı ve palm olein yağlarının linoleik asit ve linolenik asit içerikleri de düşüktür (Sue 2009). Tokoferol ve tokotrienol içeriği de palm yağı ve türevlerinin oksidatif stabilitesini artırmaktadır. Bu özellikler palm olein ve palm yağlarını kızartma yağlarına alternatif yapmıştır (Augustine ve Goh 2002, Tabee ve ark. 2009).

## **2.6. Palm Yağı ve Bileşenlerinin Sağlık ve Beslenme Özellikleri**

Palm yağı, taze halde ve/veya rafine edildikten sonra tüketilmektedir. Yapılan hayvan ve insan deneylerinde taze palm yağının sağlık üzerinde olumlu etkilerinin olduğu vurgulanmıştır. Bu yararlar arasında arteriyel tromboz ve aterosklerozun engellenmesi, kolesterol biyosentezi ve trombosit aggregasyonunun inhibisyonu ile kan basıncının düzenlenmesi sayılabilmektedir. Ancak, rafine edildikten sonra yani okside olursa vücudun fizyolojik ve biyokimyasal fonksiyonları üzerinde potansiyel tehlikelere neden olabilir. Örneğin plazma lipit profili, serbest yağ asitleri, fosfolipit ve serebrosit düzeylerini değiştirebilir. Özellikle böbrekler, akciğerler, karaciğer ve kalpte üreme ve organ toksisitesine gözlenebilir. Okside olmuş yağın olumsuz sağlık etkisinin toksik maddelerin oluşumundan kaynaklandığı belirtilmektedir. Bu nedenle diyet ile alınan okside olmuş yağ miktarının ve/veya oksidasyon seviyesinin azaltılmasının ya da oluşan

toksik bileşenlerin minimize edilemesinin sağlık riskini azaltabileceği belirtilmektedir (Ebong ve ark. 1999, Mukherjee ve Mitra 2009, Chen ve ark. 2011, Chowdhury ve ark. 2014).

Kardiyovasküler hastalık gelişmiş ülkelerde başlıca ölüm nedeni ve gelişmekte olan ülkelerde önde gelen ölüm nedenlerinden biri olmaya devam etmektedir (WHO 2011). Diyetteki yağın CVD riskine ilişkin erken kanıtlar 1950 'lerin başında Ancel Keys tarafından bildirilmiştir. Keys ve meslektaşları ölüm oranlarını, yaşam tarzı faktörleri ile birlikte tüketilen yağ miktarına göre karşılaştıran “Yedi Ülke Çalışması” yapmıştır. Keys ve ark. (1963), kan kolesterol seviyelerinin artmasının kardiyovasküler risk ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Toplam kolesterolün diyet yağ alımından etkilenebilmesi gerçeği, bu diyet bileşenine daha fazla dikkat edilmesini sağlamıştır.

Siri-Tarino ve ark. (2010) tarafından doymuş yağ asidi alımının CVD ile ilişkisi 21 prospektif epidemiyolojik çalışma ile analiz edilmiştir. 300 000'den fazla denekten oluşan 5–23 yıllık araştırmada SFA'nın yaş, cinsiyet ve çalışma kalitesi ayarladıktan sonra inme ve CVD riskiyle ilişkili olmadığı belirlenmiştir.

Normokolesterolemik deneklerde düzenli gıda bazlı diyetler kullanıldığında, palm olein içeren diyetlerin zeytinyağı ve/veya kanola yağı bazlı diyetlerle karşılaştırılabilir kolesterol değerleri verdiği saptanmıştır (Ng ve ark. 1992, Sundram ve ark. 1992, Choudhury ve ark. 1995, Sundram ve ark. 2003). Bununla birlikte, Tholstrup ve ark. (2011) ile Voon ve ark. (2011) palm olein ya da zeytinyağı bazlı diyetlerle beslenen sağlıklı deneklerde zıt sonuçlar bildirmişlerdir.

Yağlar, gıdalarda besleyici öge, kıvam sağlama, erime profilini oluşturma, ısı transferiyle gıdanın kızarmasını sağlama, gevreklik ve tekstürel yapı sağlama gibi birçok işleve sahiptir. Bu nedenle de özellikle rafine bitkisel yağlar; ekmek, kraker, bisküvi, krema, çikolata, sürülebilir yağlar, dondurma gibi birçok gıdanın önemli bir bileşenidir. Dünya’da ve Türkiye’de tüketicinin bilinçlenmesi ve tercihleri, farklı besleyici özellikte ve işlevsellikte ürünlerin üretimine neden olmuştur. Farklı fiziksel özellikte, bileşimde ve oksidasyona dayanıklı ev dışı (business to business) endüstriyel yağlar da bunların arasında yer almaktadır. Endüstriyel yağ gereksinimi genellikle hidrojenasyon ile sağlanmaktadır. Ancak hidrojenasyon işlemi sırasında kaçınılmaz olarak ortaya çıkan *trans* izomerlerin neden olduğu sağlık riskleri *trans* yağ içermeyen çözümler üzerinde yoğunlaşmaya neden olmuştur. Ürün fomülasyonlarında hidrojene yağ yerine palm yağı ya da fiziksel bir işlem olan kısmi kristallendirme ile elde edilen olein, süper olein, orta

fraksiyon, stearin gibi fraksiyonlarının kullanılması gündemdeki çözümlerden birisidir. 3-kloro-1,2-propandiol (3-MCPD), 2-kloro-1,3-propandiol (2-MCPD) ve glisidolün yağ asidi esterleri (GE) gibi işlem kirleticilerinin rafine palm yağı ve palm bazlı fraksiyonlarda ise diğer yemeklik yağlara göre yüksek miktarda olduğu da bildirilmiştir (Larsen 2009, Masukawa ve ark. 2010, Weißharr ve Perz 2010, Hrnčirik ve van Duijn 2011, Matthäus ve ark. 2013, Pudel ve ark. 2011, Becalski ve ark. 2015, Vicente ve ark. 2011).

Ancak günümüzde farklı ürün gruplarına yönelik risk değerlendirmeleri tamamlanmadığı için bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. Çeşitli ülkelerde kamu, özel sektör ve akademi birliktelikleriyle ürün grupları incelenmektedir. Ancak hangi bileşenin (3-MCPD, 2-MCPD ve glisidol esteri) toksisite açısından limit değerine dahil edileceği konusunda bir anlaşma sağlanamamıştır.

## **2.7. 3-MCPD ve Glisidol Esterlerinin Tanımı, Oluşum Mekanizması ve Toksikolojisi**

Klor içeren C3 alkollerini olan koropropanoller, özellikle esterlenmiş (ya da bağlı) hallerinde, önemli proses bulaşanlarıdır. Gıda maddelerinde yaygın olarak serbest ya da bağlı halde bulunan kloropropanoller, 3-MCPD olmakla birlikte 2-MCPD, 1,3-DCP (1,3-dikloro-2-propanol) ve 2,3-DCP (2,3-dikloro-1-propanol) de önemli toksikantlar arasındadır (Velišek ve ark. 2003, Watkins 2009, Haile ve Satheesh 2017, Wong ve ark. 2017a,b).

3-MCPD ve 1,3-DCP'nin gıda maddelerinde tespit edilen bağlı temel esterleşmiş kloropropanoller olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, ısı işlem görmüş ve rafine yağ içeren gıdalarda 3-MCPD 1,3-DCP'den daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Svejkovská ve ark. 2004,2006, Mac Mahon ve ark. 2013, Chung ve ark. 2013, Lee ve Khor 2015). Tüketici kabulünü arttırmak için, yenilebilir yağlar görünüm, tat ve raf stabilitesini olumsuz yönde etkileyebilecek bileşenleri uzaklaştırmak ya da değiştirmek suretiyle endüstriyel olarak işlenmekte yani rafine edilmektedirler. Ancak rafinasyon işlemi sırasında istenmeyen kimyasal değişiklikler meydana gelebilmektedir (Masukawa ve ark. 2010, Weißharr ve Perz 2010, Hrnčirik ve van Duijn 2011, Özdikicierler ve ark. 2016, Matthäus ve ark. 2011, Pudel ve ark. 2011).

İlk olarak 1978 yılında asitle hidroliz edilmiş bitkisel proteinler ile soya sosu gibi ürünlerde tespit edilen 3-MCPD ve diğer bazı kloropropanol esterleri bu tarihten itibaren "**işlem bulaşanı**" olarak

tanımlanmıştır (Doležal ve Velišek 1995, Franke ve ark. 2009, Matthäus ve ark. 2013, Velišek ve ark. 2013, Buhrke ve ark. 2015). Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından “insan üzerinde olası kanser etkileri olan madde” (grup 2B) olarak, GE ise “insan üzerinde muhtemel kanser etkileri olan madde” (grup 2A) olarak tanımlamaktadır (IARC 2012).

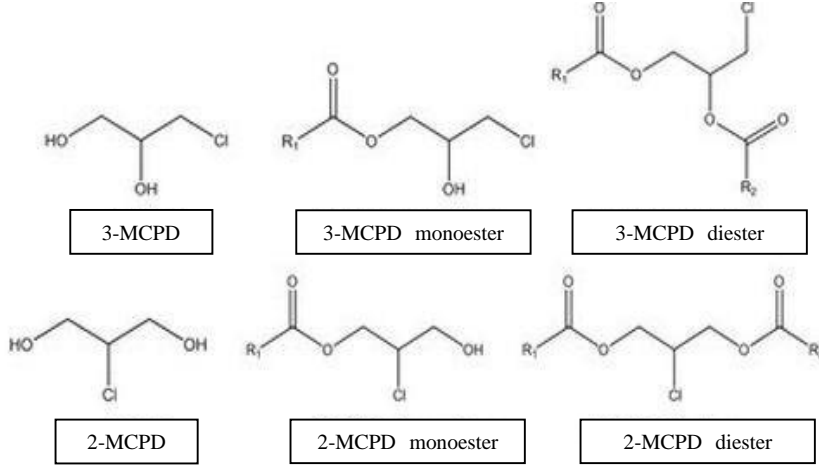
### ***Tanım ve Kimyasal Yapıları***

3-MCPD, 2-MCPD ve glisidolün yağ asidi esterleri (GE) günümüze kadar kraker, bisküvi gibi fırıncılık ürünleri (Hamlet ve ark. 2004), malt (Hamlet ve ark. 2002), kahve (Divinová ve ark. 2007, Sadowska-Rociek ve Ciešlik 2015), kızarmış peynir, anne sütü, bebek mamaları, patates ürünleri (Zelinková ve ark. 2008, 2009), rafine bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar gibi birçok gıdada tespit edilmiştir (Zelinková ve ark. 2006, Weißharr 2008a,b, Kuhlmann 2011,2016).

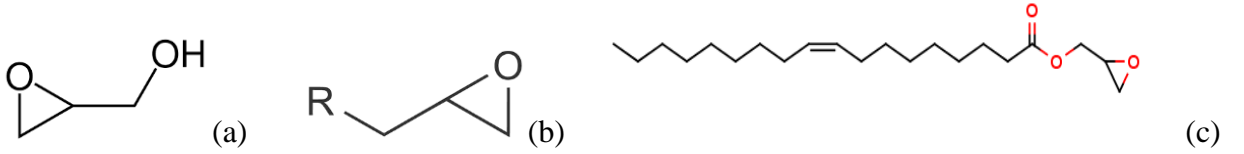
Gıdalarda kloropropan esterleri serbest formda (diol) ya da bağlı formda (yağ asitleri ile esterleşmiş) olarak bulunmaktadır. Kloropropan esterleri arasında monoesterler çoğunlukta iken diesterler daha az miktarlardadır. Kloropropan esterlerinden en çok 3-MCPD’ye rastlanmaktadır. 2 pozisyonundaki bağların daha stabil olması nedeniyle 2-MCPD daha düşük miktarlarda belirlenmektedir. Kloropropanol esterleri glisidil yağ asidi esterlerine göre daha detaylı incelenen proses bulaşanlarıdır. İlk defa, dolaylı bir yöntemle analiz edilen 3-MCPD yağ asidi esterlerinin çok yüksek miktarda belirlenmesi sonucu yemeklik yağlarda glisidil esterlerin de olası varlığından bahsedilmiştir. 3-MCPD esterlerine benzer şekilde, GE’lerin de rafine yemeklik yağlarda önemli miktarlarda buldukları gözlemlendikten sonra (Zelinková ve ark. 2006, Masukawa ve ark. 2010,2011, Weißhaar ve Perz 2010) kloropropanol esterlerinin bulunduğu her koşulda öncü maddeleri kısmi açilgliseroller (DAG’ler) ve monoaçilgliseroller (MAG’ler) olan glisidil yağ asitleri esterlerinin de oluştuğu ifade edilmektedir. Glisidolün (2-oksiranmetanol) yağ asidi esterleri olan GE ortak bir terminal epoksit grubu içermektedir, ancak farklı yağ asidi bileşimleri sergilemektedirler. 3-MCPD ve kloropropanol esterleri’nin molekül yapısı Şekil 2.10’de ve GE ise Şekil 2.11’de verilmiştir.

Kloropropan esterleri açilgliserollere benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler ve sıcaklık, asit ile çözgen etkisi ile açil migrasyonu göstermektedir. 3-MCPD renksiz bir sıvıdır ancak saman sarısına dönüşme eğilimindedir. Suda, alkolde, dietil eterde ve asetonda çözünmektedir. Endüstriyel olarak, dinamitin donma noktasınının düşürülmesinde, boya ara

maddesi, bir kemirgen kemolatörü ve selüloz asetat için bir çözücü olarak düşürmek için kullanılmıştır (Lee ve Khor 2015).



**Şekil 2.11.** 3-MCPD ve kloropropanol esterleri'nin molekül yapısı



**Şekil 2.12.** Glisidol (a), glisidil yağ asidi esterleri (b) ve glisidil oleat (c)'in molekül yapıları

Yapılan çalışmalar 3-MCPD'nin düzenli olarak büyük miktarlarda alındığında erkek fertilitasını, böbrek fonksiyonlarını ve sıçanların vücut ağırlığını olumsuz yönde etkilediğini belirtmektedir (Liu ve ark. 2012, Ariseto ve ark. 2013a,b, Sun ve ark. 2013, Onami ve ark. 2014, Sawada ve ark. 2015). 1,3-DCP'nin ise genotoksik, hepatotoksik ve kansere neden olan bir madde olduğu ve insanlarda karsinojen olarak sınıflandırıldığı ifade edilmiştir (Lee ve Khor 2015).

Özellikle kötü kalitedeki hammaddenin rafinasyonu sırasında ham yağın içerdiği mono- ve diaçilgliserollerin deodorizasyon işleminde uygulanan yüksek sıcaklık nedeniyle 3-MCPD ve benzeri kloropropanoid bileşenlerine dönüştükleri bildirilmiştir. Bununla birlikte, yağlarda doğal olarak bulunan ya da proses sırasında bulaşan demir klorür ve/veya doğal organoklorinlerin de kloropropanoid bileşen oluşumunda etkili olduğu vurgulanmaktadır (Shimizu ve ark. 2013, Zhao ve ark. 2016, Tiong ve ark. 2018).

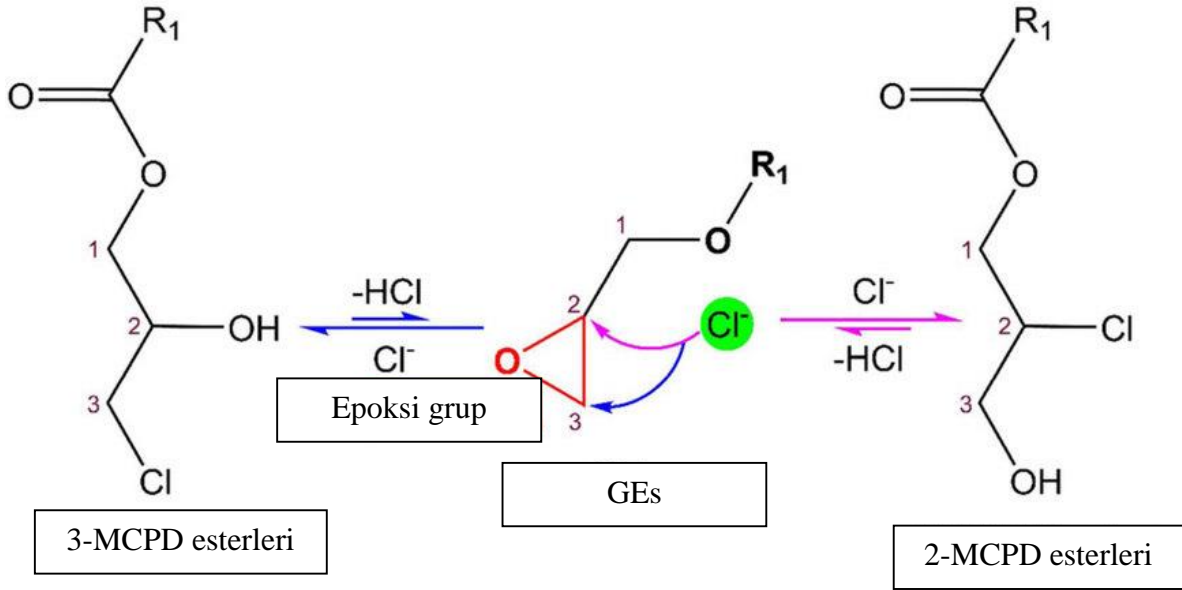


Yapılan çalışmalarda gıdalardaki 3-MCPD miktarının 0,2 ile 20 mg/kg arasında değiştiği tespit edilmiştir. Özellikle rafine bitkisel yağ ve fırıncılık ürünleri gibi yağ ve tuz içeren ürünlerde daha yüksek miktarlarda 3-MCPD bulunmuştur (Hamlet ve ark. 2011). Zelinková ve ark. (2006) naturel sızma ve soğuk sıkım ham yağlarda 3-MCPD esterlerini tespit edemezken, rafine bitkisel yağlarda 0,2–13 mg/kg olduğunu saptamışlardır. En düşük kolza yağında (0,2–1,5 mg/kg) ve en yüksek palm yağında (4,5–13 mg/kg) bulmuşlardır.

### ***Oluşum Mekanizmaları ve Oluşumu Etkileyen Faktörler***

3-MCPD ve esterlerinin oluşumu için öncelikle triaçilgliserollerin hidrolize olarak gliserol, mono- ve diaçilgliserollere degrade olması gerektiği ve yüksek sıcaklıkta bu maddelerden oluşan siklik açıl protonlaşmış su molekülü ile GE'in klor iyonları varlığında MCPD'ye dönüştüğü bildirilmektedir (Şekil 2.12; Bakhiya ve ark. 2011, Hamlet ve ark. 2011). Glisidil yağ asidi esterlerinin ise daha çok rafine edilmiş yağlarda ve yağlı gıdalarda üretim koşullarına bağlı kirleticiler oldukları vurgulanmaktadır. Yenilebilir yağlarda GE'nin de belirlenmesiyle birlikte kimyasal olarak yakından ilişkili oldukları ve potansiyel olarak birbirlerine dönüşebildikleri varsayımına dayanarak bu proses bulaşanları “***MCPD esterleri ve ilgili bileşikler***” olarak adlandırılmıştır (Pudel ve ark. 2011). Bu nedenle, hem MCPD hem de GE'nin aynı öncülleri ve oluşum mekanizmasını paylaştığı düşünülmüştür. Ancak son yıllarda yapılan çeşitli araştırmalar bu iki proses bulaşanın öncül maddelerinin ve oluşum mekanizmalarının farklı olduğunu vurgulamaktadır. “MAG, DAG ve klor iyonu” öncü maddeler olarak adlandırılmakla birlikte, işlem sıcaklığı ve süresi gibi parametreler de oluşumda rol oynamaktadır (Hamlet ve Sadd 2002, Rahn ve Yaylayan 2011, Craft ve ark. 2012,2013, Zhang ve ark. 2013, Ramli ve ark. 2015, Sevindirici ve ark. 2016, Cheng ve ark. 2017a,b)

3-MCPD, bir klorin kaynağı ile lipit kaynağı arasındaki reaksiyon sonucu oluşmaktadır. Bu klor kaynağı gıda maddesinin kendisi olabildiği gibi gıda ile temas eden materyal, kullanılan klorlu su ya da ilave tuz olabilir. Bu reaksiyon ızgara, derin yağda kızartma ya da fırınlama gibi ısı işlemleri ile teşvik edilmektedir. GE oluşumunun yüksek sıcaklıklar ve bu sıcaklıklarda ne kadar süreyle kaldıklarıyla doğrudan ilişkili olduğu ve klorlu bileşiklerin varlığına gereksinim olmadan direkt diaçilgliserollerden oluşabildikleri bildirilmiştir (Şekil 2.13). GE stabil moleküller değildirler, ancak 3-MCPD çok kararlı moleküllerdir. Oluştuktan sonra, 3-MCPD stabilitesinin ortam pH'sı ve sıcaklığına bağlı olduğu bildirilmiştir. Uygulanan ısı işleminin pH'sı ve sıcaklığı ne kadar yüksek olursa, 3-MCPD degradasyonu da o kadar fazla olmaktadır.

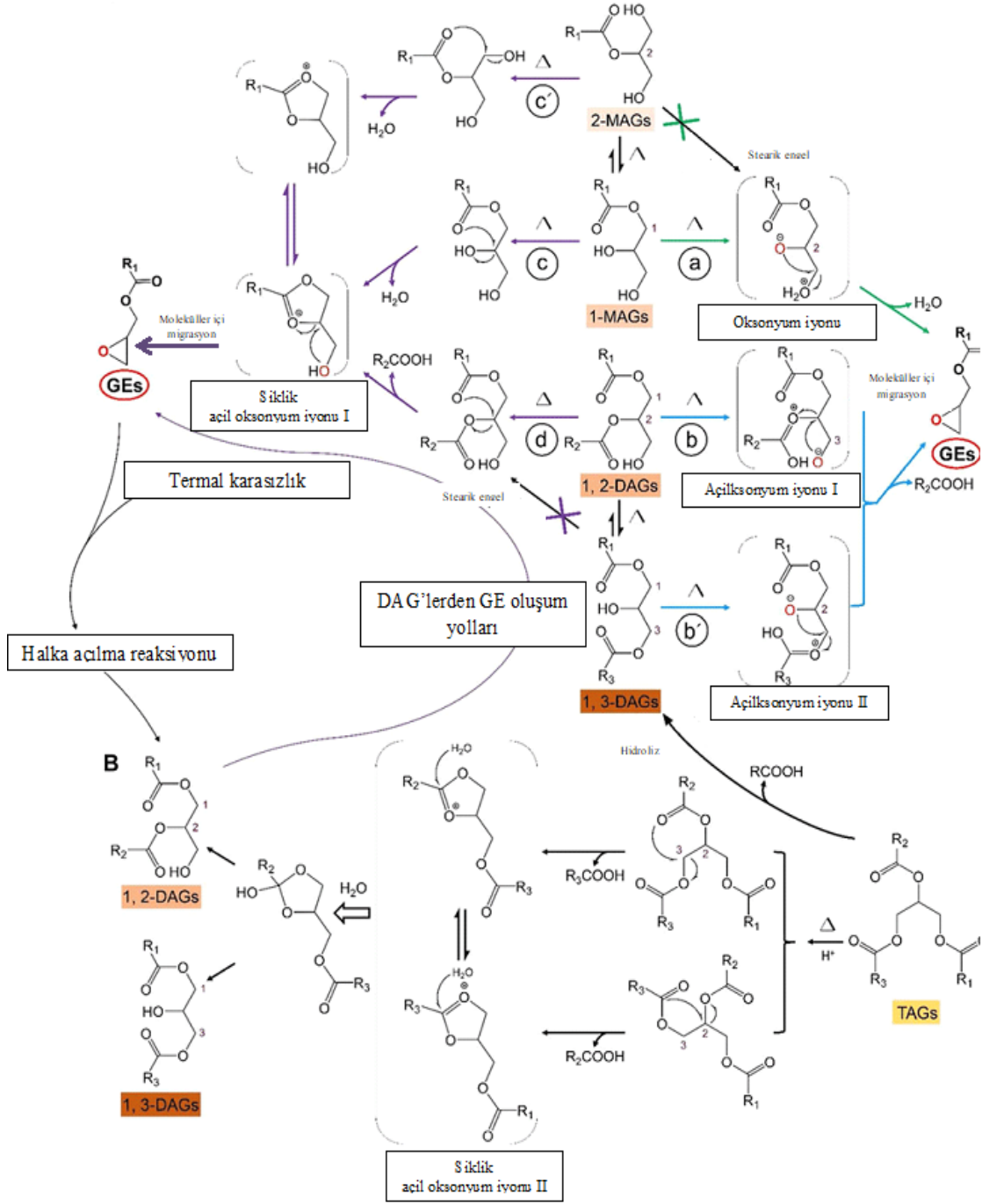


**Şekil 2.13.** MCPD oluşum mekanizması

MCPD öncüleri ile ilgili en çok merak edilen yağ rafinasyonu sırasında MCPD reaksiyonunda yer alan klorun kökeni ile diğer ham bitkisel yağlara oranla neden ham palm yağında daha fazla tespit edildiğidir (Li ve ark. 2016b, Inagaki ve ark. 2019). Nagy ve ark. (2011) pek çok kovalent bağlı inorganik klor kaynağının,  $FeCl^3$ ,  $FeCl^2$ ,  $MgCl^2$  ve  $CaCl^2$  dahil olmak üzere ham palm yağında ppm (mg/kg) seviyelerinde bulunduğunu ve bunların diğer bitkisel yağlardan daha fazla olduğunu kanıtlamışlardır.

Klor doğada yaygın olarak bulunan bir mineraldir. Organik ve inorganik klor kaynaklarının MCPD oluşumunda potansiyel öncül bileşikler oldukları ifade edilmektedir. Bitkisel yağlar triaçilgliseroller, diaçilgliseroller, monoaçilgliseroller ve serbest yağ asitlerinin yanı sıra klorür bileşiklerini (klorürler, hidrojen klorür) de içermektedirler. Kloritler, yağın preslendiği ve ekstrakte edildiği bölümlerden, serbest hidrojen klorit yağın ağartıldığı aşamadaki ağartma toprağından gelmektedir (Collison 2013). Ayrıca ham yağın türü, kalitesi, bileşimi ve üretim koşulları da klor miktarı üzerinde etkili olmaktadır (Weißhaar 2011, Clemens ve ark. 2017, de Albuquerque ve ark. 2018). Teorik olarak lipitlerin klor kaynakları ile etkileşime girdiği düşünülmektedir. Açilgliserollerin klorla etkileşmesinin yemeklerin yağların rafinasyonu sırasında, özellikle deodorizasyon basamağında, 3-kloropropan-1,2-diol yağ asidi esterlerinin oluşumuna neden olduğu belirtilmiştir (Franke ve ark. 2009, Zelinková ve ark. 2006, Destailats ve ark. 2012, Matthäus ve Pudiel 2013, Šmidrkal ve ark. 2016, Zhao ve ark. 2016).

Yağların yüksek sıcaklıklara ( $T > 160^\circ \text{C}$ ) maruz bırakıldığı iki ana termal işlem derin kızartma ve rafınasyon sırasındaki koku gidermedir (Bastida ve Sánchez-Muniz 2001). Lipidlerin ısı işlemi, *trans* yağ asitleri, açilgliserol polimerleri gibi istenmeyen bileşiklerin oluşumunu da tetikleyebilmektedir (Destailats ve Angers 2002, Cheng ve ark. 2016).

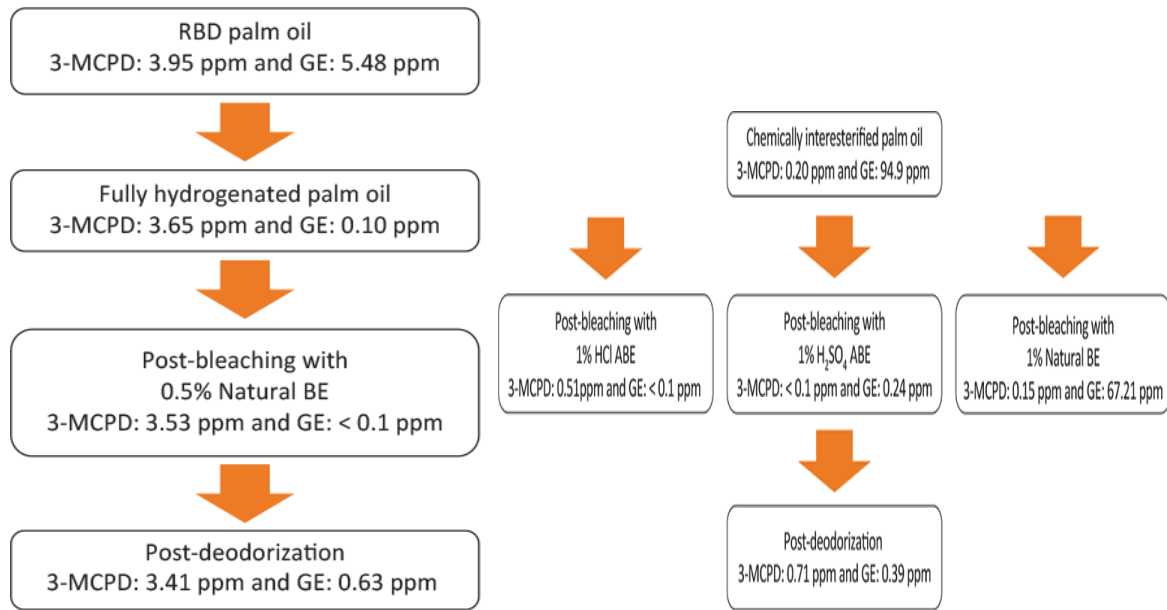


**Şekil 2.14.** Glisidil Yağ Asidi Esterleri Oluşum Mekanizması

Zelinková ve ark. (2006) rafine yemeklik yağlardaki diaçilgliserol içeriği ile MCPD seviyeleri arasında bir bağlantı olabileceğini öne sürmüşlerdir. Bunun nedeni en yüksek MCPD seviyelerinin zeytin ve palm gibi meyve özü yağlarında tespit edilmesidir. Hasat sırasında lipolitik

reaksiyonların daha hızlı oluşması nedeniyle, tohum yağlarına oranla meyve özü yağların daha yüksek DAG içeriğine sahip oldukları bilinmektedir (Dijkstra ve Segers 2007). Bununla birlikte, bu düşünce Hrnčirik ve van Duijn (2011) ile Matthäus ve ark. (2011)'nın bildirdikleri sonuçlarla uyumlu değildir. Her ne kadar DAG'ler yağ rafinasyonu sırasında klor donörleri ile reaksiyona girerek MCPD oluşumuna neden olsalar da en kritik lipid öncüleri değildirler (Dijkstra ve Segers 2007).

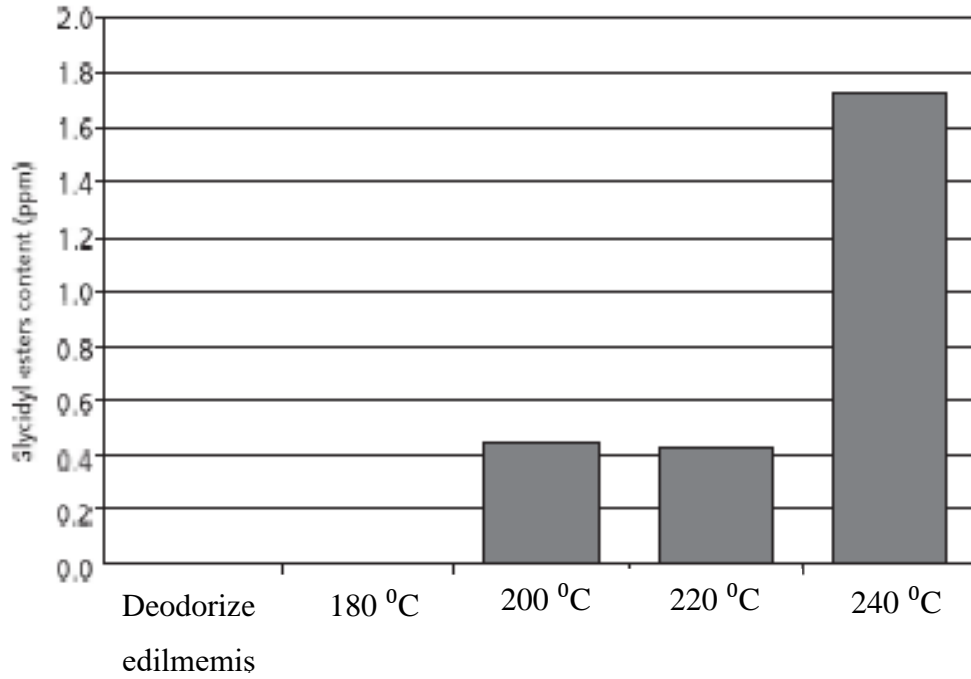
Bitkisel yağlarda 3-MCPD esterlerinin konsantrasyonu bitkisel yağların deodorizasyon sonrası bileşimine bağlı olmaktadır (Şekil 2.14). Sadece %2 DAG ve %0,1 (serbest) yağ asidi içeren kanola yağında, 3-MCPD içeriği deodorizasyon sırasında 0,4 ppm'den 1,0 ppm'ye yükselmiştir. Bununla birlikte, %5 DAG ve %0.24 (serbest) yağ asitleri içeren palm yağında ise bu oran 1,0 ppm'den 4,4 ppm'ye çıkmıştır (Franke ve ark. 2009).



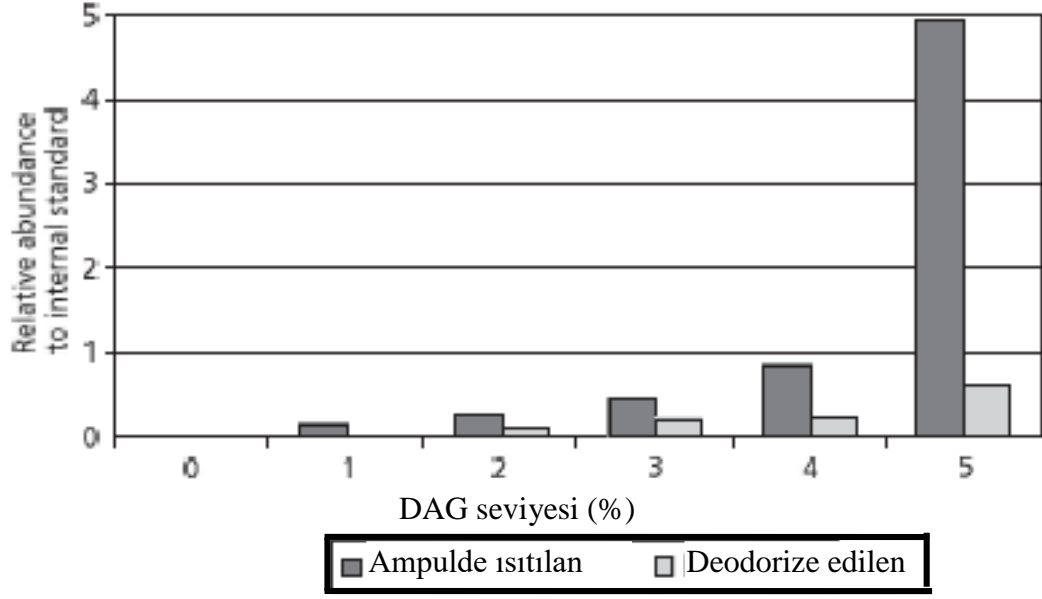
**Şekil 2.15.** Rafinasyon kademelerinin 3-MCPD miktarı üzerine etkisi

Yağ deodorizasyonu sırasında DAG'den GE oluşumunun 230°C ya da üzerindeki sıcaklıklarda önemli düzeyde arttığı belirtilmiştir (Hrnčirik ve van Duijn 2011). Craft ve ark. (2012) rafine edilmiş ağartılmış palm yağını 20°C'lik artışlarla 180°C' den 240°C'ye deodorize ederek GE oluşum sıcaklığını doğrulamıştır. GE değerleri glisidil-palmitat (16:0 GE), stearate (18:0 GE), oleat (18:1 GE), linoleat (18:2 GE) ve linolenat (18:3 GE) türlerinin toplamı olarak vermişlerdir (Şekil 2.15).

Şekil 2.16'da görüldüğü gibi, GE oluşumu 220°C'nin üzerinde üssel bir oranda artmıştır. Yemelik yağ rafine işlemi sırasında DAG ve GE oluşumu arasındaki ilişkiyi daha açık anlamak için, %1 ile 5 arasında değişen konsantrasyonlarda DAG standardı ile işlenmiş rafine pamuk yağı aynı anda bir ampul sistemi ile bir pilot deodorizer ünitesi içinde iki saat boyunca 235°C'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. DAG içeriği toplam lipitlerin %3–4'ünü aştığında GE oluşumu da üssel olarak artmıştır. Ampul sistemi ile deodorizatör denemeleri karşılaştırıldığında GE'nin kararsız yapıları ve molekül ağırlıkları nedeniyle deodorize distilatına geçtiği belirlenmiştir. Bu rafine yenilebilir yağlarda ortaya çıkan GE'nin nispi konsantrasyonunun, yağ fabrikalarındaki vakum basıncı, sıyırma ortamı gibi deodorizasyon birimlerinin verimliliğine bağlı olduğu anlamına gelebilmektedir (Craft ve ark. 2012).



**Şekil 2.16.** Bir deodorizör ünitesinde iki saat boyunca farklı sıcaklıklarda ısıtılan rafine edilmiş ağartılmış palm yağının ısıl işlemi sırasında GE (glisidil-palmitat (16:0 GE), stearate (18:0 GE), oleat (18:1 GE), linoleat (18:2 GE) ve linolenat (18:3 GE) toplamı)'nın Değişimi

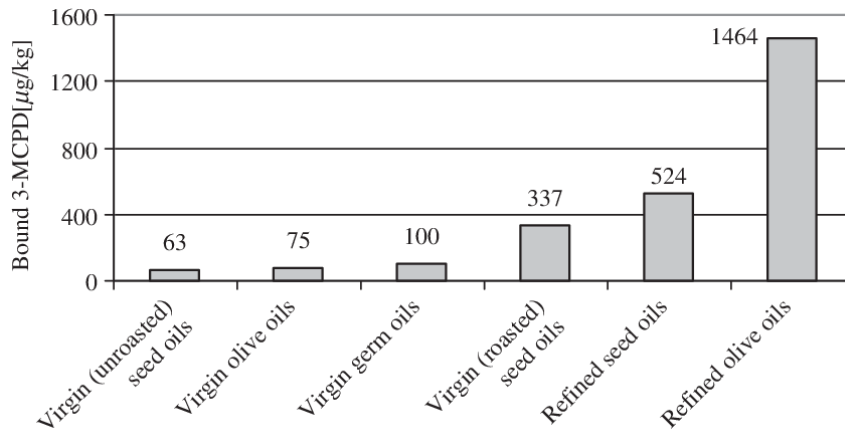


**Şekil 2.17.** 235°C'de iki saat boyunca ısıl işlemine tabi tutulan rafine pamuk yağının DAG konsantrasyonunun (%1–5 Standartlaştırılmış) GE oluşumu üzerindeki etkisi

Ayrıca ham palm yağındaki serbest yağ asitleri seviyesini rafine edilmiş palm yağının DAG içeriği ile ilişkilendiren Craft ve ark. (2012) rafine palm yağında %3'lük DAG konsantrasyonunun ham palm yağında %1.2–1.3 FFA'ya eşdeğer olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca DAG seviyeleri ile GE miktarı arasında güçlü bir pozitif ilişki olduğunu da ifade etmişlerdir.

Masukawa ve ark. (2010) DAG bakımından zengin (%87) rafine edilmiş ticari yağlarda DAG (%3,9–6,8) içeriği düşük olan yağlara göre 10 kat daha fazla GE saptamışlardır. Bununla birlikte Destailats ve ark. (2012) hem MAG hem de DAG'lerin ısıl işlem sırasında GE oluşumuna neden olabileceğini tespit etmişlerdir. GE'nin temel olarak rafine palm yağı ve palm bazlı fraksiyonlarda bulunduğu ve GE seviyesinin deodorizasyonun süresi ve sıcaklığı ile orantılı olarak arttığı bildirilmiştir. (Weiβharr ve Perz 2010, Hrnčirík ve van Duijn 2011, Pudiel ve ark. 2011). Glisidil esterleri olarak alındığında glisidolün biyoyararlanımı ile ilgili veriler eksik olmasına rağmen glisidolün genotoksik bir karsinogen etki gösterdiği belirtilmektedir (Schilter ve ark. 2011).

Palm yağı gıda endüstrisinde en çok kullanılan bitkisel yağdır. Bu nedenle, 3-MCPD ve GE değerleri diğer yemeklik yağlara göre daha çok araştırılmıştır. Ancak yapılan çalışmalarda farklı bitkisel yağlar arasında ve hatta aynı tip yağlarda bile 3-MCPD ve GE içeriği açısından büyük farklılıklar olduğu ifade edilmektedir (Şekil 2.17; Li ve ark. 2016a,b). Bu durum yağın özellikleri ile bu kirleticiler arasında anlaşılabilir bir ilişki kurulmasını zorlaştırmaktadır. Rafine bitkisel yağların 3-MCPD değerlerinin işlenmemiş yağlardan daha yüksek olduğu tespit edildiği için proses parametrelerinin bu artışa neden olabileceği düşünülmektedir. 3-MCPD oluşumunu azaltan/sınırlayan, ancak yağların kalite özelliklerini ve güvenliğini tehlikeye atmayan işlem koşullarının geliştirilmesi ve uygulanması kaçınılmazdır. Maruz kalma ve sağlık değerlendirmesinin daha gerçekçi yapılabilmesi için çocukların en savunmasız grup olduğu düşünülerek yemeklik yağlarda ve diğer tüm gıda matrislerinde GE ve 3-MCPD limitlerinin belirlenmesi önemlidir.



**Şekil 2.18.** Diğer yemeklik yağlar ile karşılaştırma

### ***Toksikolojik Özellikler, Yasal Durum ve Azaltmaya Yönelik Çalışmalar***

3-MCPD ve GE olası toksik etkilerine ilişkin araştırmalar henüz tamamlanmamış olmasına rağmen, insan vücudunda tamamen emilebildikleri varsayılarak yapılan toksikolojik çalışmalar serbest ya da ester formunda ve uzun vadede yüksek dozda tüketimin özellikle böbrek ve üreme organlarının yetmezliğine ve hiperplaziye neden olduğu bildirilmiştir (Cho ve ark. 2008, Li ve ark. 2012, Abraham ve ark. 2013, Appel ve ark. 2013, EFSA 2014, Lee ve Khor 2015, Samaras ve ark. 2016, Pudiel ve ark. 2016, Ariseto ve ark. 2017, Turan ve ark. 2018). Farelerde günde 50 mg/kg üzerindeki dozlarda uygulanan kısa süreli maruziyet sonrasında alt ekstremitelerde felç gibi nörotoksik etkiler gözlemlendiği bildirilmiştir (EFSA 2016).

Diyetle alım düzeyi bilinmeyen 3-MCPD esterlerinin lipaz enzimi ile gastrointestinal sistemde serbest duruma gelmesi sonucu toksisite gösterebileceği bildirilmiştir (Schilter ve ark. 2011, Andres ve ark. 2013, Crews ve ark. 2013, Ariseto ve ark. 2017). Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) “insan üzerinde olası kanser etkileri olan madde” (grup 2B) olarak tanımlanan 3-MCPD’nin farelerde ağır proteinüri ve glikozürinin yanı sıra akut glomerulonefrit ve renal ve testiküler tümör oluşumuna neden olduğu tespit edilmiştir (Lynch ve ark. 1998, IARC 2000, Bakhiya ve ark. 2011, IARC 2012, Buhrke ve ark. 2015, JECFA 2016).

Metabolizmaya alınan serbest 3-MCPD'nin insan bağırsak hücreleri tarafından emilmediği ya da metabolize olmadığı, ancak hücre yüzeyinden geçerek olgun erkek sıçanlarda böbrek ve üreme sisteminde etkili olarak böbrek tübülü karsinoması ve Leydig hücre tümör oluşumuna neden olmuştur (Cho ve ark. 2008, Schilter ve ark. 2011, Andres ve ark. 2013). 3-MCPD kaynaklı morfolojik değişiklikler ve Leydig hücrelerinin DNA hasarı erken apoptotik hücre ölümüyle sonuçlanmaktadır. Leydig hücreleri erkeklerde birincil testosteron kaynağıdır ve testislerde oluşan tümörler ya da farklılaşma erkek üreme sisteminin gelişmesini engellemektedir (Sun ve ark. 2013).

Mutajenik ve karsinojenik özellik gösterdiği belirtilen ve “insan üzerinde muhtemel kanser etkileri olan madde” (grup 2A) olarak tanımlanan ve reaktif bir epoksit parçasına sahip olan glisidol ve onun yağ asidi esterleri de kloropropanoidler gibi oral alım sonrası emilmekte ve desterifikasyon sonrası GE’nin önemli miktarı ön-sistemik hidrolizi gerçekleşmektedir (EFSA 2016, Andres ve ark. 2017). *In vitro* ve *in vivo* çalışmalar glisidolün genotoksik bir bileşik olduğunu göstermektedir. Sıçanlara 28 gün boyunca her gün 200 mg/kg’lık dozlarda uygulanan glisidol nörotoksositeye sebep olmaz iken 150-400 mg/kg’lık tekrarlanan dozların böbrek toksisitesine neden olduğu bildirilmiştir (Wakabayashi ve ark. 2012, Aasa ve ark. 2016, 2018,2019). Düzenli GE alımının fareler (günlük 25 ve 50 mg/kg alım) ve sıçanlar (günlük 37,5 ve 75 mg/kg alım) üzerinde birden fazla organda tümör oluşumunu indüklediği ve glisidolün karsinojenite potansiyelinin olduğu ifade edilmiştir (Marangoni ve ark. 2017, Aasa ve ark. 2017). Erkek sıçanlarda 25 mg/kg olan en düşük dozda gözlemlenen yan etkinin (LOAEL) sperm sayısının %36 oranında azalmasıdır (EFSA 2016). Liu ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada gebelik ve süten kesme sırasında günde 49 mg/kg glisidola maruz bıraktıkları anne sıçanların erkek yavrularında nörotoksosite belirtilerinin gözlemlenmişler ve bunun glisidolün midede 3-MCPD’ye dönüşmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.



EFSA'nın 2004 yılında yayımladığı raporunda soya sosları, hidrolize sebze proteinleri, süt ve süt ürünleri, bitkisel yağlar ve emülsiyonları, tahıl ve tahıl ürünleri, pastacılık ve fırıncılık ürünleri, et ve et ürünleri gibi farklı gıda gruplarında 3-MCPD açısından en çok risk taşıyan grubun soya sosları (yaklaşık 15 mg/kg) olduğu, bununla birlikte ham yağlarda 3-MCPD miktarının 1,5 mg/kg'ı geçmediği belirtilmiştir (EFSA 2004). 2013 yılında yayımlanan raporda ise gıdalarla 3-MCPD alımının en fazla 1,5 µg/kg vücut ağırlığı olduğu ve bunun da önerilen tolere edilebilir günlük alım limitini (2 µg/kg vücut ağırlığı) geçmediği ifade edilmiştir (EFSA 2013). 2016 yılında yayımlanan kapsamlı raporda 3-MCPD ve GE'nin kimyasal yapıları, oluşum mekanizmaları, farklı gıdalarda bulunma miktarları, toksikolojik özellikler ile kullanılabilirlik direkt ve indirekt analiz metotlarına yer verilmiştir. En riskli grubun hidrolize sebze proteinleri (yaklaşık 25 µg/kg 3-MCPD) olduğu ile bitkisel yağlar arasında ise palm yağı (yaklaşık 2912 µg/kg 3-MCPD, 3955 µg/kg GE) olduğu belirtilmiştir (EFSA 2016).

EFSA 3-MCPD kontaminantı için soya sosu ve hidrolize sebze proteinlerinde maksimum bulunma miktarını 20 µg/kg olarak belirtmiştir (EFSA 2018a). Bununla birlikte, Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ile Dünya Sağlık Örgütü Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi (JECFA) tolere edilebilir günlük 3-MCPD tüketim miktarını 4 µg/kg vücut ağırlığı olarak bildirmektedir. Rafine bitkisel yağlarda en yüksek miktarda bulunan işlem bulaşanlarının glisidil yağ asidi esterleri oldukları ve bunların gastrointestinal sistemde glisidole hidrolize olduğu bildirilmiştir. Glisidol genotoksik ve karsinojen etki gösteren bir bileşiktir. Bu nedenle EFSA sağlık riskini göz önünde bulundurarak gıdalarda glisidol olarak ifade edilen glisidil esterleri için "maruz kalma sınırı (margin of exposure, MoE) yaklaşımı uygulanmasını ve MoE değeri 25 000'den düşük olan gıdaların riskli olarak değerlendirilmesini tavsiye etmiştir. Bu bağlamda, 1881/2006 (EC) sayılı yönetmelik değiştirilerek 27.2.2018 tarihinde Yönetmelik 2018/290 yayımlanmıştır. Bu yönetmelikte bitkisel yağlar ve nihai tüketici için piyasaya sürülen gıda yağları ile bebek/çocuk gıdaları/mamalarında GE değerinin maksimum 1 000 µg/kg olması gerektiğini bildirmiştir (EFSA 2018a,b).

Belirtilen toksikolojik etkiler nedeniyle kloropropanol ve glisidil esterlerinin gıdalarda oluşumunun azaltılması ya da uzaklaştırılmasına yönelik çalışmaların gerekliliği gündeme gelmiştir. Glisidilin yağ asidi esterleri 3-MCPD esterlerinin önemli öncü bileşenleridir. Bu

nedenle glisidil esterlerin oluşumunun engellenmesi ile 3-MCPD oluşumunun da kontrol edilebileceği ifade edilmektedir.

Bu konuda yapılan bazı çalışmaların sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde 3-MCPD ve GE miktarının azaltılmasının üç farklı yaklaşımla mümkün olabileceği öngörülmektedir. Azaltma ya da uzaklatıma prosedürleri genel olarak üç yaklaşıma ayrılabilir: i) hammaddede mevcut olan öncü maddelerin azaltılması/uzaklaştırılması, ii) rafinasyon basamaklarının modifikasyonu ve iii) rafinasyon sırasında/sonrasında oluşan esterlerin uzaklaştırılması (Matthäus ve Pudiel 2013, Xu ve ark. 2016, Oey ve ark. 2019).

3-MCPD ve glisidil esterlerinin oluşumu klor verici iyonlar ile birlikte; mono-, di- ve triaçilgliseroller, fosfolipitler ya da gliserol gibi öncü maddelerin varlığına ve sıcaklık, süre, pH gibi proses şartlarına bağlı olarak gerçekleşen karmaşık bir reaksiyondur. İklim, toprak ve yetiştirme şartlarının yanı sıra genotip, hasat tekniği ve işleme koşullarının klor içeren bileşikler ve prekürsör olarak etki eden açilgliserollerin miktarına etkisi olduğu belirtilmektedir (Rahn ve Yaylayan 2011). Burada klor ve klor içeren bileşiklerin kaynağının belirlenerek yağın yapısındaki miktarı ya da rafinasyon esnasındaki bulaşmanın/varlığının azaltılması ana stratejilerden biridir. Farklı tür klor verici bileşiklerle yapılan çalışmalar, klor içeren bileşiklerin organik formda olması gerektiğini, yoksa açilgliserollerle reaksiyonun gerçekleşmesinin zor olduğunu göstermiştir (Nagy ve ark. 2011).

Matthäus ve ark. (2011) palm yağını rafinasyon öncesinde su ya da su-alkol (%75'lik) karışımı gibi polar çözümlerde yıkadıktan sonra deodorize etmişler ve son üründe 3-MCPD esterlerinin miktarının %20-25 azaldığını tespit etmişlerdir. Kullanılan çözümlerle polar/reaktif klor-içeren bileşiklerin yağdan uzaklaştırıldığını ifade etmişlerdir (Craft ve ark. 2012, Matthäus ve Pudiel 2013). Yemeklik yağlarda %1-2 arasında bulunan diaçilgliserol miktarının %4'ten fazla olmasının MCPD ve GE oluşumunu teşvik ettiği bildirilmiştir (Craft ve ark. 2012). Bu oran palm yağında %12'ye kadar çıkabilmektedir. DAG miktarını minimize edebilmek için hammadde doğru şekilde seçilmeli ve işlenmelidir (Matthäus ve Pudiel 2013). 3-MCPD esterlerin aksine, GE'lerin öncü maddeleri suda çözünür klorür iyonları değil MAG ve DAG'lerdir. Hasat sırasında palm meyvesindeki endojen lipaz aktivitesi yüksek ise triaçilgliseroller hızlı bir şekilde degrade olmakta ve lipazların aktif olduğu süreye bağlı olarak mono- ve diaçilgliserol oluşumu da artmaktadır. Bu nedenle hasat zamanı ve zirai uygulamaları dikkate alınarak hasattan sonra

enzimlerin inaktivasyonu amacıyla meyve kümelerinin en kısa sürede toplanması ve 120°C'nin altındaki sıcaklıklarda sterilize edilmesi, hasadı takiben en kısa sürede yağ ekstraksiyonunun yapılması ile çok olgun meyvelerin diğer kümelerle birlikte işlenmemesi önerilmektedir (Kopas ve Kopas 2009, Craft and Nagy 2012, Matthäus ve Pudiel 2013, Stadler 2015). Bununla birlikte palm meyvelerinin 5°C'de depolanması da serbest yağ asitleri oluşumunu %70 oranında artıran lipaz hidrolizini de indükleyebilmektedir (Sambanthamurthi ve ark. 2000, Cadena ve ark. 2013).

Deodorizasyondan önceki müsilaj giderme, nötralizasyon ve ağartma basamaklarında MAG ve DAG'lerin bir kısmı uzaklaştırıldığı ve 3-MCPD ile glisidil esterlerinin miktarlarının azaltılabileceği ifade edilmiştir. Deodorizasyon aşamasında su buharı yerine formik asit içeren karışımın kullanılmasının da GE oluşumunu %35 oranında azalttığı saptanmıştır (Pudiel ve ark. 2011). Strijowski ve ark. (2011) ağartma amaçlı amorf magnezyum silikat ve kalsine zeolit kullanımının MAG ve DAG'lerin yanı sıra yağın polar bileşen içeriğini de %25 oranında azaltılabileceğini bildirmişlerdir.

Deodorizasyon sıcaklığı ve süresi 3-MCPD ve GE'lerin oluşumu üzerinde önemli parametrelerdir. Pudiel ve ark. (2011) <240°C sıcaklıkta uygulanan deodorizasyon sonucunda belirlenen GE miktarının ihmal edilebileceğini ( $\leq 5$  mg/kg), ancak 250°C'de uygulanan deodorizasyonda GE konsantrasyonunun zamanla önemli ölçüde arttığını belirtmişlerdir. Craft ve ark. (2012) saf DAG ile laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirdikleri deodorizasyon deneyleri 230 ve 240°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 3-MCPD ve GE oluşumunun arttığını gözlemlemişlerdir.

Bu uzaklaştırma yöntemlerinin yanı sıra Bornscheuer ve Hesseler (2010) tarafından 3-MCPD ve glisidil esterlerinin enzimatik olarak uzaklaştırılabileceği vurgulanmıştır. Bu amaçla *Arthrobacter* sp.'den halohidrin dehalogenaz (AD2), *Agrobacterium radiobacter*'den epoksit hidrolaz (AD1) ve *Candida antarctica*'dan lipaz A kullanılmıştır. Bu enzimlerin uygulanmasıyla 3-MCPD ve bunun esterlerinin öncelikle epoksit glisidole, sonra da gliserole dönüştürülmesi gerçekleştirilmiştir. Epoksit hidrolaz enziminin epoksitleri karşılık gelen visinal diollere dönüşümünü yüksek verimde katalize ettiği ve bu bağlamda GE'lerin uzaklaştırılması ya da MAG'lere hidrolize olmasında etkili olabileceği bildirilmiştir.

Yağların yapısında rafinasyon ya da uygulanan işlemler sonucu bulunan 3-MCPD ve GE proses bulaşanlarının oluşumunun engellenmesi, miktarlarının azaltılması ya da uzaklaştırılmaları

amacıyla temelde yapılması gereken proses koşullarının modifiye edilmesi, öncü maddelerin azaltılması ile son üründe uygun adsorbant maddeler yardımıyla bünyeden bu kontaminantların elemine edilmesi gerektirmektedir. Ancak bu işlemlerin üreticiye ekonomik açıdan ek maliyet getirmemesi de önemli bir konudur.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada; EMEK YAĞ SANAYİ A.Ş.'den temin edilen ve rafinasyon işlemi uygulanan RBD palm olein (ham yağ) numuneleri kullanılmıştır. Yemeklik ya da katkı olarak kullanılan palm olein yağının rafinasyonu sırasında rafinasyon yardımcı kimyasal malzemeleri ve rafinasyon parametreleri değiştirilerek alınan numunelerde 3-MCPD ile GE varlığı ve miktarı belirlenmiştir. Numuneler nötralizasyon, renk açma ve deodorizasyon basamaklarından alınmıştır. 3-MCPD ve GE oluşumu üzerinde etkili olan parametreler olarak nötralizasyon uygulaması, ağartmada kullanılan toprağın özellikleri ile deodorizasyon sıcaklığı incelenmiştir. Nötr ve asit ile aktive edilmiş ağartma toprağı ile deodorizasyon için 200, 220 ve 230°C sıcaklıklar denenmiştir (Çizelge 3.1a ve 3.1b). Nötralize edilen numunelerde %0,065 fosforik asit kullanılarak müsilaj giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ağartma işlemin uygulanan parametreler her örnek için aynıdır: 95°C sıcaklık, 80 mbar vakum ve 1 saat işlem süresi. Nötralize ağartma toprağı olarak Tonsil ağartma toprağı kullanılırken, asit ile aktifleştirilmiş ağartma toprağı olarak Oil Dri B81 kullanılmıştır. Deodorizasyon süresi 1,5 saat, kuru buhar miktarı %1,5 ve vakum 1.5-2.0 mbar olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 3.1.** Rafinasyon sırasında nötralizasyon işlemi uygulanan palm olein örnekleri

Nötralize-Nötr Toprak	Nötralize-Asit Toprak	3-MCPD	GE
<b>RBD Palm Olein (Ham yağ)</b>	RBD Palm Olein (Ham yağ)	X	X
<b>Nötralize Çıkışı</b>	Nötralize Çıkışı	X	X
<b>Ağartma Çıkışı</b>	Ağartma Çıkışı	X	X
<b>Deodorize Çıkışı (200°C)</b>	Deodorize Çıkışı (200°C)	X	X
<b>Deodorize Çıkışı (220°C)</b>	Deodorize Çıkışı (220°C)	X	X
<b>Deodorize Çıkışı (230°C)</b>	Deodorize Çıkışı (230°C)	X	X

**Çizelge 3.2.** Rafinasyon sırasında nötralizasyon işlemi uygulanmayan palm olein örnekleri

<b>Nötralizasyon yok- Nötr Toprak</b>	<b>Nötralizasyon yok – Asit Toprak</b>	<b>3-MCPD</b>	<b>GE</b>
<b>RBD Palm Olein (Ham yağ)</b>	RBD Palm Olein (Ham yağ)	X	X
<b>Nötralize Çıkışı</b>	Nötralize Çıkışı	-	-
<b>Ağartma Çıkışı</b>	Ağartma Çıkışı	X	X
<b>Deodorize Çıkışı (200°C)</b>	Deodorize Çıkışı (200°C)	X	X
<b>Deodorize Çıkışı (220°C)</b>	Deodorize Çıkışı (220°C)	X	X
<b>Deodorize Çıkışı (230°C)</b>	Deodorize Çıkışı (230°C)	X	X

### 3.2. Yöntem

GE ve 3-MCPD esterlerinin yapısal benzerlikleri nedeniyle, GE'lerini belirlenmesi amacıyla geliştirilen ilk yöntemler, 3-MCPD esterlerinde olduğu gibi, bağlı olmayan formları serbest bırakmak için esterlerin transesterifikasyonuna dayanan yöntemlerdir (Divinova ve ark. 2004, Seefelder ve ark. 2008, Weißhaar ve Perz 2010, Ermacora ve Hrnčirik 2013, 2014a,b, Ariseto ve ark. 2014). Ancak her yöntemin GE ve 3-MCPD esterlerin etkin bir şekilde algılanmasını sınırlayan bazı teknolojik dezavantajları bulunmaktadır. Analiz yöntemleri iki gruba ayrılmaktadır: i) LC-MS/MS kullanarak doğrudan belirleme ya da ii) GC-MS ile dolaylı olarak belirleme. Doğrudan analiz her bir ester için LC-MS ile belirlenmesini gerektirmekte ve oluşan esterlerin karmaşık kimyasal bileşimleriyle uğraşmak zorunda olmanın dezavantajına sahiptir. Yağ asidi dağılımı ile mono- ve diesterlerin oluşumu çok çeşitli MCPD ve GE oluşmasına da neden olmaktadır. Bu nedenle direkt analiz daha fazla zaman almaktadır.

Bu nedenle numunelerdeki 3-MCPD ve glisidol esterlerinin miktarları basit, güvenilir, tekrarlanabilir ve karmaşık olmayan dolaylı analiz yöntemlerinden biri olan DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft – German Society for Fat Science) Standart Metod C-VI 18 (10) Section C–Fats yöntemi ile GC/MS cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu metodun amacı; direkt 3-MCPD esterlerinin yanında fenil boronik asit ile türevlendirilmiş serbest 3-MCPD ile glisidol esterlerinin GC/MS cihazı ile kantitatif olarak analiz edilmesidir.

Analiz iki ayrı deneyden oluşmaktadır (Deney A ve B). Sabunlaşma işleminin sodyum kloridin asidik çözeltisi ya da asidik klorin içermeyen tuz solüsyonu (sodyum bromid) ilavesi ile sonlandırılması iki deney arasındaki temel farklılıktır:

**Deney A:** Bu deneyin prensibi 3-MCPD ve glisidol içermeyen numune içerisine bu maddelerin yerine geçen standardın numuneye eklenmesi ile tert-butyl methyl etherinde çözündürümesidir. Bu çözelti soydum hidroksitin metanollü çözeltisi ile seyreltilmektedir. Reaksiyon (sabunlaşma) belirli oranda sodyum kloridin asidik çözeltisi ilavesi ile sonlandırılmaktadır. Bu asidik koşullar altında serbest glisidol ve MCPD esterleri inorganik klorit ile reaksiyona girmekte ve serbest 3-MCPD ile daha düşük oranlarda 2-MCPD'ye dönüşmektedir. Numunede bulunan istenmeyen non-polar bileşikler sulu fazın n-hekzan ile ekstraksiyonu ile uzaklaştırılmaktadır. Yerine geçen standart ile analit birlikte sulu fazın dietileter, etil asetat ya da bunların birlikte kullanımı ile ekstrakte edilerek organik faza geçirilmektedir. Ekstrakte edilen serbest MCPD PBA (fenil boranik asit)'nın organik fazla reaksiyonu ile türevlendirilmektedir. PBA'nın uzaklaştırılması için konsantre edilen analitler organik çözücüye transfer edilmekte, elde edilen ekstrakt susuz sodyum sülfattan geçirilerek azot altında kurutulmakta ve izooktanda çözülerek GC'ye enjekte edilmektedir.

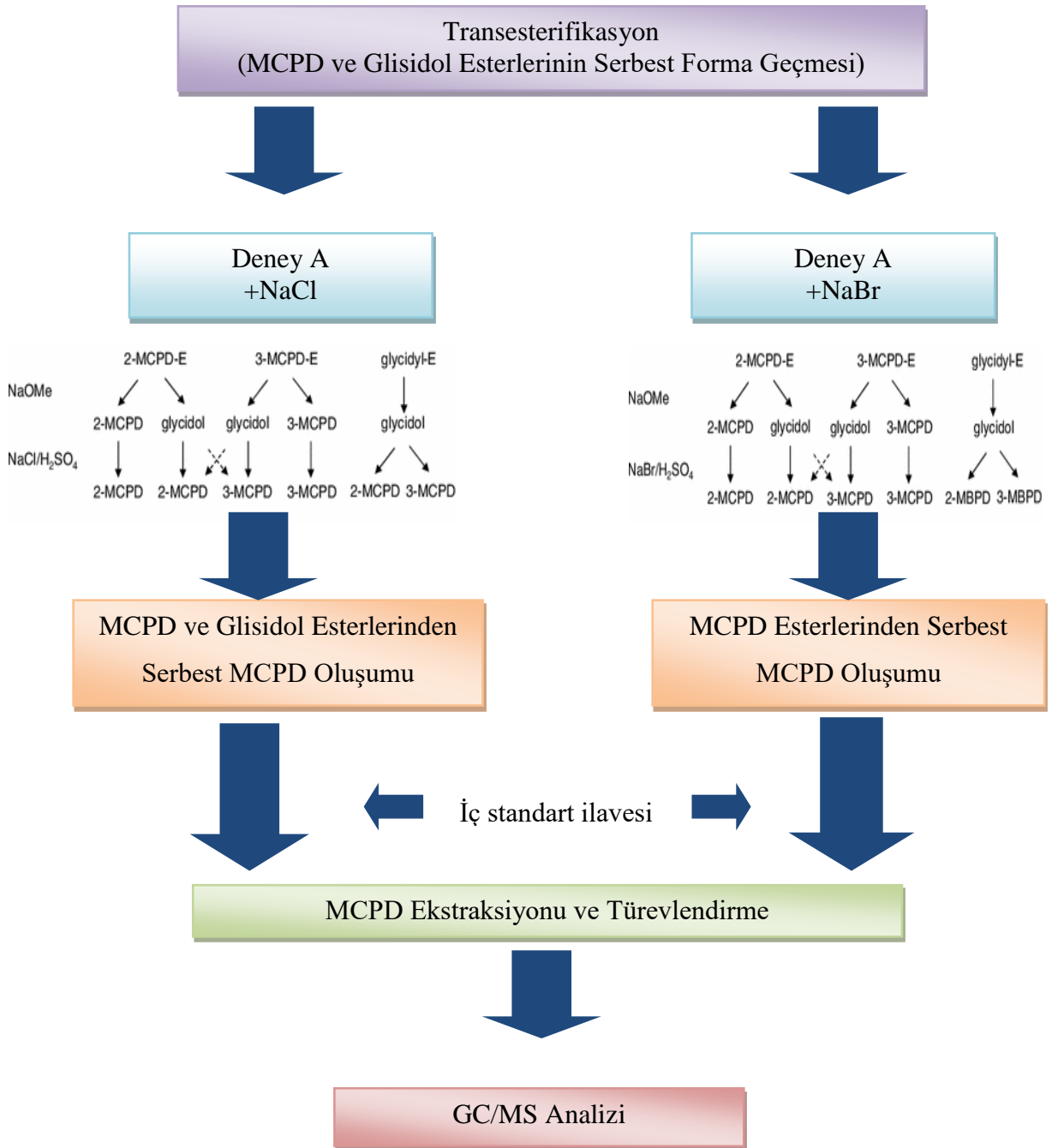
**Deney B:** Metodun prensibi 3-MCPD ve glisidol içermeyen numune içerisine bu maddelerin yerine geçen standardın numuneye eklenmesi ile tert-butyl methyl etherinde çözündürümesidir. Bu çözelti soydum hidroksitin metanollü çözeltisi ile seyreltilmektedir. Reaksiyon asidik klorin içermeyen tuz solüsyonu (sodyum bromid) eklenerek sonlandırılmaktadır. Kloridsiz asidik şartlar altında serbest glisidol tuz kullanımına göre farklı bir reaksiyon vermektedir. Diğer aşamalar Deney A'da belirtilen gibidir.

### 3.2.1. Çalışma Çözeltileri

İç standart (d5-3-MCPD-1,2-bis-palmitoyl ester) Stok Çözeltisi (100 ppm): 1 mg d5-3-MCPD-1,2-bis-palmitoyl ester 10 mL balon içerisinde toluen ile çözülerek hazırlanmıştır (5.0 µg/mL serbest 3-MCPD içermektedir).

İç standart (d5-3-MCPD-1,2-bis-palmitoyl ester) Çalışma Çözeltisi (3MCPD eşdeğeri 0,9304 ppm): Stok çözeltiden 1.25 mL alınarak 25 mL balon jøjeye aktarılmıştır. Balon içeriği toluen ile tamamlanmıştır.

**Şekil 3.1.** MCPD ve glisidol esterlerinin miktarlarını belirlenmesi amacıyla uygulanan dolaylı analiz yöntemi





3-MCPD Kalibrasyon Stok Çözeltisi: 3-MCPD'nin NaCl çözeltisinde hazırlanmış 100 mg/L'lık çözeltisidir.

Glycidyl Stearate Stok Çözeltisi (1000 ppm): 1000 ppm olarak toluen ile hazırlanmıştır.

Glycidyl Stearate Çalışma Çözeltisi (25 ppm): Stok çözeltiden toluen ile seyreltilerek 25 ppm olacak şekilde hazırlanmıştır.

Sodyum hidroksit Çözeltisi: Konsantrasyonu 20 g/L olacak şekilde metanol ile hazırlanmıştır.

Asitlendirilmiş Sodyum Klorit Çözeltisi: (200 g/L): 200 g sodyum klorid tartılmıştır. Üzerine 35 mL (%25'lik sülfürik asit) ilave edilerek su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Hazırlanmış olan solüsyonun 600 µL'si 200 µL hazırlanmış olan sodyum hidroksit çözeltisini nötralize etmelidir. Çözeltiler yeniden hazırlandığında nötralizasyon kontrol edilmelidir.

Asitlendirilmiş Kloritsiz Sodyum Çözeltisi (600 g/L): 600 g sodyum bromid tartılır. Üzerine 35 mL (%25'lik sülfürik asit) ilave edilerek su ile 1 L'ye tamamlanır. Hazırlanmış olan solüsyonun 600 µL'si 200 µL sodyum hidroksit çözeltisini nötralize etmelidir. Çözeltiler yeniden hazırlandığında nötralizasyon kontrol edilmelidir.

Doymuş Fenil Boronik Asit Çözeltisi/PBA (Türevlendirme Çözeltisi): 2.5 g PBA üzerine 19 mL aseton ve 1 mL su ilave edilerek hazırlanmıştır.

t-BME Solvent Karışımı (8:2): 8 mL tert-butil metil eter (t-BME) ile 2 mL etil asetat karıştırılarak hazırlanmıştır.

Dietil eter/etil asetat Karışımı (6:4): 60 mL dietil eter ile 40 mL etil asetat karıştırılarak hazırlanmıştır.

### 3.2.2. Analizin Yapılması

#### *Numunenin Hazırlanması*

Palm olein yağ numuneleri 80°C'deki su banyosunda bekletilerek eritilmiştir. Erimiş yağ örneğinden A ve B reaksiyonları için 0,1 g kapaklı cam deney tüplerine tartılmıştır. Her deney tüpüne 100 µL iç standart çözeltisi (3MCPD-d5) ve 1 mL t-BME karışım çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında vorteks ile karıştırılmıştır.

#### *Esterlerin parçalanması ve glisidollere dönüşüm*

Her numuneye 200 µL sodyum hidroksit çözeltisinden eklenmiş ve çalkalanmıştır. Deney A için ester parçalanması reaksiyon zamanı 4 dakika ve Deney B için 2 dakika olarak uygulanmıştır.

Ester parçalanması Deney A için 600 µL asitlendirilmiş sodyum klorit çözeltisi ve Deney B için 800 µL asitlendirilmiş sodyum bromid çözeltisi ilave edilerek sonlandırılmıştır.

Sonraki aşamalarda A ve B deney tüplerine aşağıda belirtilen işlemler uygulanmıştır:

- ✓ Reaksiyon sonlandırma çözeltileri ilave edildikten sonra iki deney tüpüne de 600 µL n-hekzan ilave edilerek tüp içeriği çalkalanmıştır.
- ✓ Faz ayrımı gözlemlendiğinde üstteki organik hekzan fazı (yağ aside metil esterleri) pastör pipeti ile uzaklaştırılmıştır.
- ✓ n-hekzan ile yıkama işlemi bir kez daha tekrarlanmıştır.

### ***Türevlendirme***

Elde edilen sulu faz (tüpün altta kalan kısmı) üzerine 300 µL PBA türevlendirme çözeltisi ilave edilerek 1 dakika vortek ile karıştırılmıştır. Deney tüplerinin kapakları kapatılarak 90°C su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra deney tüpleri oda sıcaklığına soğutulmuştur.

### ***3-MCPD Ekstraksiyonu***

Türevlendirme sonrası oda sıcaklığına soğutulan deney tüplerine 600 µL dietil eter+etil asetat karışımı (600 µL/mL dietil eter; 400 µL/mL etil asetat) ilave edilmiştir. Üstte bulunan organik faz pastör pipeti yardımıyla susuz sodyum sülfat içeren temiz deney tüplerine aktarılmıştır. Bu aktarma işlemi iki defa tekrarlanmıştır. Elde edilen ekstraktlar tamamen kuruyana kadar azot gazı altında uçurulmuştur. Deney tüplerine 500 µL izooktan ilave edilerek tüp içeriği insörtlü viallere aktarılmış ve GC/MS cihazına enjekte edilmiştir. Tüp içeriği berrak değil ise sartrifüj edilmiş ya da 0,2 µm filtreden geçirildikten sonra analiz edilmiştir.

Deney A ve B sonucunda elde edilen ekstraktlar ayrı ayrı analiz edilmiştir. Deney A 3-MCPD ve glisidol toplamını verirken; Deney B ise sadece 3-MCPD miktarı hakkında bilgi vermektedir.

### Hesaplama ve Sonuç

$$W_{3-MCPD(A)} = \frac{SF_A \times W_{D5-3-MCPD(A)}}{SF_{iA}} \quad (3.1)$$

$W_{3-MCPD(A)}$  = Deneysel A 3-MCPD miktarı mg/kg

$SF_A$  = Deneysel A 3-MCPD alanı

$W_{D5-3-MCPD(A)}$  = 3MCPD –d5 konsantrasyonu mg/kg

$SF_{iA}$  = Deneysel A 3-MCPD-d5 alanı

$$W_{3-MCPD(B)} = \frac{SF_B \times W_{d5-3-MCPD(B)}}{SF_{iB}} \quad (3.2)$$

$W_{3-MCPD(B)}$  =Deneysel B 3-MCPD miktarı mg/kg

$SF_B$ =Deneysel B 3-MCPD alanı

$W_{D5-3-MCPD(B)}$ =Deneysel B 3MCPD –d5 konsantrasyonu mg/kg

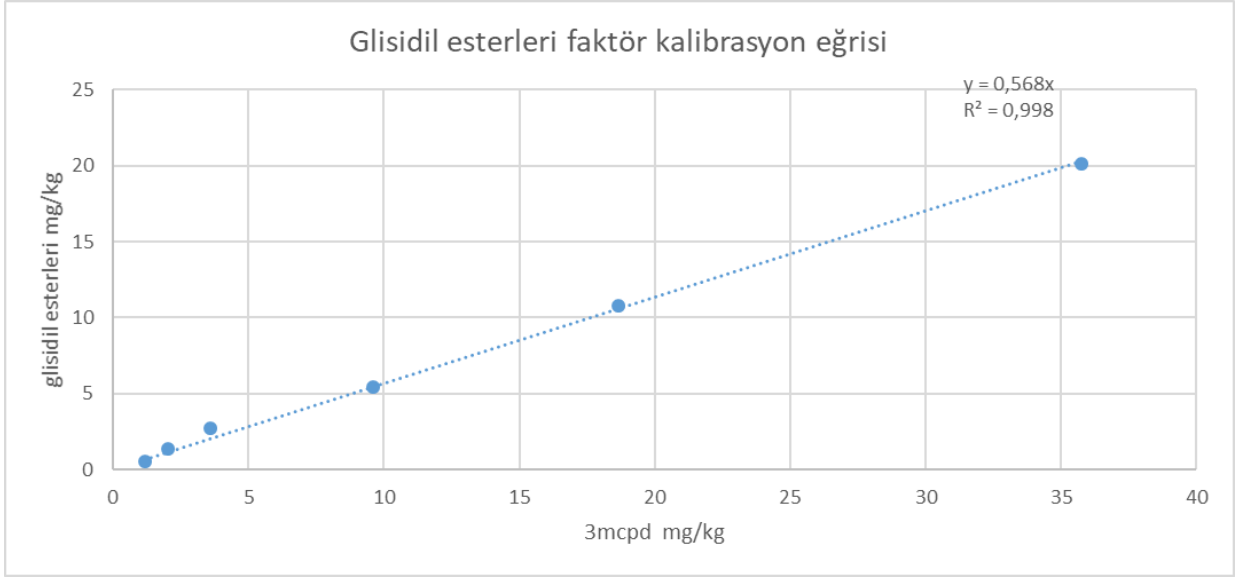
$SF_{iB}$ =Deneysel B 3-MCPD-d5 alanı

Deneysel A ve B belirlenen değerlerin arasındaki fark deneysel olarak belirlenmiş bir dönüşüm katsayısı (t) ile çarpılarak numunedeki glisidol miktarı hesaplanmaktadır (Şekil 3.1).

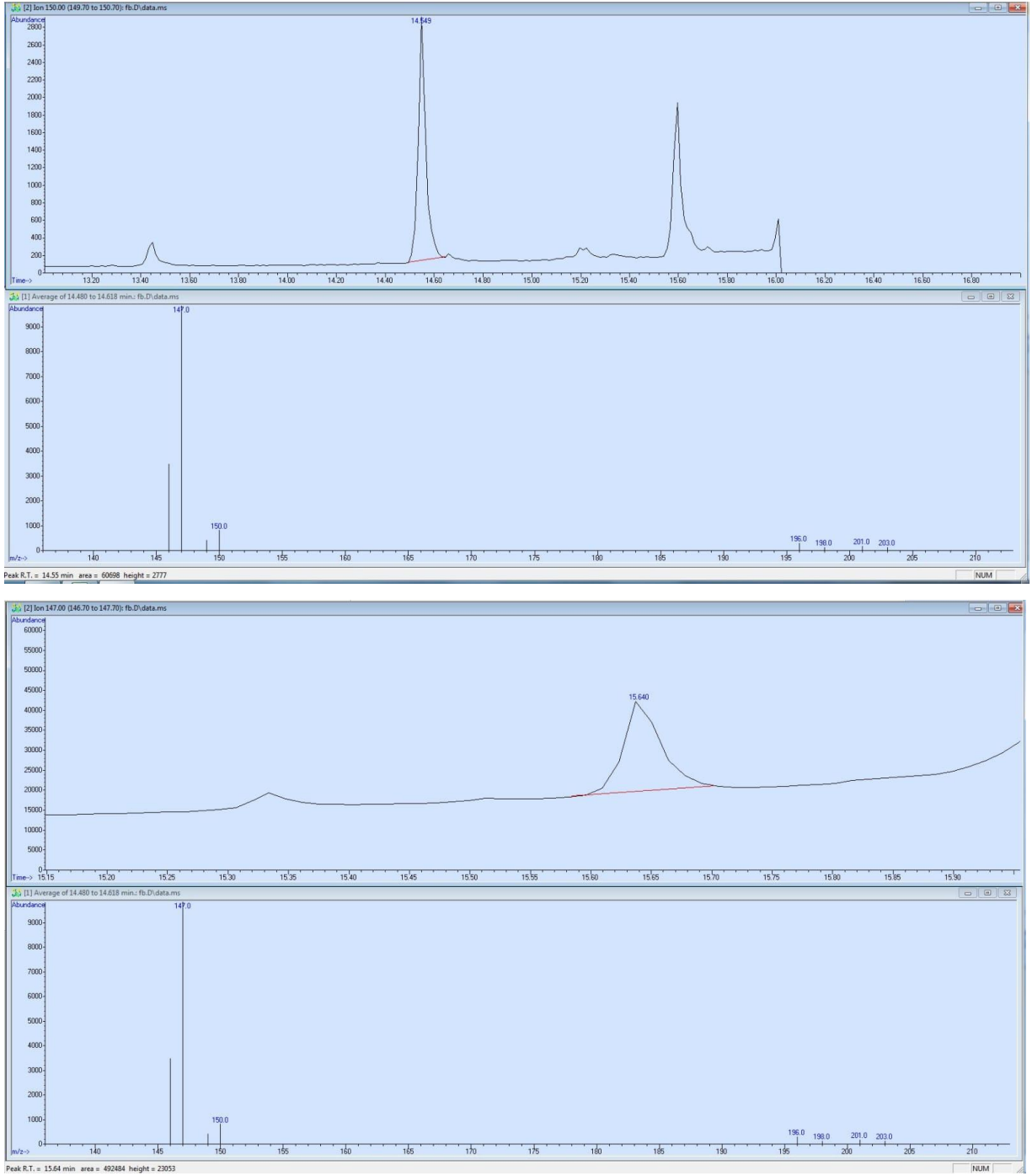
$$\text{Glisidil Esterleri İçeriği} = (A-B) \times t \quad (3.3)$$

Glisidil Esterleri dönüşüm katsayısı Glycidyl Stearate Glisidol karşılığı (mg/kg)'na karşı 3-MCPD (mg/kg)'ye ait kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi; 3-MCPD pik alanının (149/150/201/203), iç standart (3-MCPD-d5) pik alanı oranına (146/147/196/198) karşılık gelen ilgili kalibrasyon çözeltisi konsantrasyonu ile oluşturulmuştur. Deneysel A için bu işlem uygulanarak Glisidil Stearatın 3-MCPD'ye dönüşüm faktörü hesap edilmiştir.

$$t = \frac{\text{Pik alanı 149/150/201/203}}{\text{Pik alanı 146/147/196/198}} \quad (3.4)$$



**Şekil 3.2.** Glisidil esterlerinin miktarını belirlemek için yararlanılan kalibrasyon grafiği



Şekil 3.3. GC/MS örnek kromatogram ve spektrumlar

### 3.2.2. GC ve MS Şartları

Elde edilen ekstraktların kromatografik ayrımı için Thermo Scientific marka gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC/MS) kullanılmıştır.

GS/MS sisteminde uygulanan çalışma koşulları aşağıda belirtilmiştir:

Enjeksiyon hacmi	: 1 µL
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Akış hızı	: 1 mL/dk
Enjeksiyon sıcaklığı	: 250°C
Split	: Yok
Purge akışı	: 50 mL/dk (0,5 dakikadan 1 dakikaya kadar), septum purge 3 mL/dakika
Kolon	: 30 m*0,25 mm iç çap* 0,25µm (HP 5 MS)
Fırın programı	: 85°C (1 dk); 85°C'den 150°C'ye (dakikada 6°C artışla) (11 dk); 150°C'den 180°C'ye (dakikada 12°C artışla) (2,5 dk); 180°C'den 280°C'ye (dakikada 25°C artışla) (4 dk)
Analiz süresi	: Enjeksiyon yaklaşık 25 dk
Dedektör	: EI <sup>+</sup> , SIM Mode
İç standart kütle (3-MCPD-d5):	m/z = 149/150/201/203
3MCPD için iyonlar	: m/z = 146/147/196/198
Miktar analizi için iyonlar	: 3-MCPD (147) ve 3-MCPD-d5 (150)

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Tüketici kabulünü arttırmak için, yenilebilir yağlar görünüm, tat ve raf stabilitesini olumsuz yönde etkileyebilecek bileşenleri uzaklaştırmak veya değiştirmek suretiyle endüstriyel olarak işlenmektedir. Bununla birlikte, rafinasyon işlemi sırasında istenmeyen kimyasal değişiklikler meydana gelebilmektedir. 3-kloro-1,2-propandiol (3-MCPD), 2-kloro-1,3-propandiol (2-MCPD) ve glisidolün yağ asidi esterleri, işlenmemiş rafine edilmemiş yağlarda bulunmayan ısı kaynaklı kirletici kontaminantlardır, yüksek sıcaklıkta deodorizasyon sırasında üretilebilmektedir. (Hrnčirik ve van Duijn 2011, Matthäus ve ark. 2011,2016, Pudiel ve ark. 2011)

Bu çalışmada değişen proses parametrelerinde, palm olein yağındaki değişen 3-MCPD ve GE miktarları değerlendirilmiştir.

##### 4.1. Nötrale Edilerek ve Nötr Toprak Kullanıldığında Rafine Palm Yağındaki 3-MCPD ve GE Miktarında Gözlenen Değişimler

Gamlar (hidratlanabilir ve hidrate olmayan fosfolipitler) ve diğer fosfor içeren bileşikler degumming sırasında giderilmektedir. Gibon ve ark. (2007), palm yağının fosfolipid ve fosfor içeriklerinin (10-20 ppm) genellikle düşük olduğunu bildirmiştir. Ham yağ kimyasal yonteme göre rafine edildiğinde, serbest yağ asitleri ve fosfatitler alkali nötralizasyonu ile giderilmektedir. Ham yağ fiziksel yonteme göre rafine edildiğinde, fosfatitler degumming işlemiyle uzaklaştırılmaktadır ve serbest yağ asitleri buhar distilasyonu/koku giderme sırasında damıtılmaktadır (Gibon ve ark. 2007).

Yağın ağartma toprağı ile işlenmesi, karotenler gibi renkli pigmentlerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Pigmentler van der Waals kuvvetleri ile ağartma toprağı üzerine adsorbe edilmektedirler. Pigmentlerin yağdan uzaklaştırılmasına ya da azaltılmasına ek olarak, ağartma, lipit oksidasyon ürünleri ve metaller gibi diğer yabancı maddeleri de uzaklaştırmaktadır (Gibon ve ark. 2007, Silva ve ark. 2014).

Nötrale edilerek ve nötr toprak kullanılarak rafinasyon basamaklarından alınan örneklerdeki ortalama 3-MCPD değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ham yağda, ortalama 3-MCPD  $2,50 \pm 0,1061$  mg/kg bulunmuştur. Nötrale çıkışında 3-MCPD ortalama olarak  $2,33 \pm 0,1485$  mg/kg tespit edilmiştir. Ağartma çıkışında 3-MCPD ortalama olarak  $1,91 \pm 0,5657$  mg/kg tespit edilmiştir. Deodorize çıkışında  $200^{\circ}\text{C}$ 'de ortalama 3-MCPD  $1,98 \pm 0,2192$  mg/kg,  $220^{\circ}\text{C}$ 'de

ortalama 3-MCPD 1,35±0,0990 mg/kg ve 230°C'de ortalama 3-MCPD 2,11±0,3465 mg/kg olarak saptanmıştır.

Rafinasyon basamaklarının her parti için etkisi incelendiğinde; 3-MCPD miktarlarında ham yağ ile karşılaştırıldığında her proses basamağı sonrası azalma olduğu tespit edilmiştir. Sırası ile nötralize çıkışında %6,8, ağartma çıkışında %23,6, deodorize çıkışı 200°C'de %20,8, deodorize çıkışı 220°C'de %46,00 ve deodorize çıkışı 230°C'de %15,60 azalma olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Nötralize ederek ve nötr toprak kullanılarak 3-MCPD miktarı

<b>Örnekler</b>	<b>Ortalama ± St. sapma (mg/kg)</b>
<i>Ham yağ</i>	2,50 ± 0,1061
<i>Nötralize Çıkışı</i>	2,33 ± 0,1485
<i>Ağartma Çıkışı</i>	1,91 ± 0,5657
<i>Deodorize Çıkışı 200°C</i>	1,98 ± 0,2192
<i>Deodorize Çıkışı 220°C</i>	1,35 ± 0,0990
<i>Deodorize Çıkışı 230°C</i>	2,11 ± 0,3465

Pudel ve ark. (2011) yaptıkları çalışmalarında nötralizasyon için potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) kullanıldığında nötralize edilmemiş yağ ile kıyaslandığında sırasıyla %45 ve %35 oranında bir azalma olduğunu gözlemlemişlerdir.

Ramli ve ark. (2011) yaptıkları çalışmalarında asitle aktive ağartma toprağı ve nötr ağartma toprağı ile asit degumming işleminin kombinasyonunu karşılaştırmışlardır. Nötr ağartma toprağı kullanıldığında ortalama 2,2 mg/kg 3-MCPD, asitle aktive ağartma toprağı kullanıldığında 2,8 mg/kg 3-MCPD konsantrasyonu olduğu tespit etmişlerdir. %22 oranında bir azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Ağartma parametrelerini 50 mbar vakum, 105°C sıcaklık ve 30 dakika işlem süresi, kullanılan ağartma toprağı miktarını %1 olarak bildirilmişlerdir.

Zulkurnain ve ark. (2012) yaptıkları çalışmalarında asitle aktive ağartma toprağı ve nötr ağartma toprağı ile kullanımını karşılaştırmışlardır ve farklı bir sonuç elde etmişlerdir. Nötr ağartma toprağının, asitle aktifleştirilmiş ağartma toprağından biraz daha yüksek bir 3-MCPD konsantrasyonuna yol açtığını gözlemlemişlerdir. Nötr ağartma toprağı kullanıldığında ortalama 1,75 mg/kg 3-MCPD, asitle aktive ağartma toprağı kullanıldığında 1,55 mg/kg 3-MCPD konsantrasyonu olduğunu tespit etmişlerdir. Asit aktive ağartma toprağı kullanıldığında %11



oranında bir azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Ağartma parametrelerini, 95°C sıcaklık ve 30 dakika işlem süresi, kullanılan ağartma toprağı miktarını %1 olarak bildirilmişlerdir.

Hrnčirik ve van Dujin (2011) yaptıkları çalışmalarında, 1 saat boyunca 180°C'de deodorize edilmiş ve kimyasal olarak rafine edilmiş palm yağında yaklaşık 4,8 mg/kg 3-MCPD konsantrasyonu rapor etmişlerdir. Deodorizasyon süresinin 1 ila 5 saat arasında uzatılması, kimyasal olarak rafine edilmiş palm yağında 3-MCPD konsantrasyonunu 4,1 mg/kg'a düşürmüştür.

Deodorizasyon adımı sıcaklığa bağlı olan GE'nin oluşumu için en kritik olanıdır. GE konsantrasyonu yağlar uzun süre (>1 saat) 230°C ile 250°C aralığındaki sıcaklıklara maruz kaldığında üssel olarak artmaktadır (Craft ve ark. 2012, Hrnčirik ve van Dujin 2011, Pudel ve ark. 2011).

Nötralize edilerek ve nötr toprak kullanılarak rafinasyon basamaklarından alınan örneklerdeki ortalama GE değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ham yağda ortalama GE 5,27±0,4101 mg/kg bulunmuştur. Nötralize çıkışında GE ortalama olarak 4,62±0,2899 mg/kg tespit edilmiştir. Ağartma çıkışında GE ortalama olarak 3,01±0,4808 tespit edilmiştir. Deodorize çıkışında 200°C'de ortalama GE 1,43±0,1485 mg/kg, 220°C'de ortalama GE 1,38±0,3182 mg/kg, 230°C'de ortalama GE 0,64±0,4596 mg/kg olarak saptanmıştır.

**Çizelge 4.2.** Nötralize ederek ve nötr toprak kullanılarak GE miktarı

Örnekler	Ortalama ± St. sapma (mg/kg)
<i>Ham yağ</i>	5,27 ± 0,4101
<i>Nötralize Çıkışı</i>	4,62 ± 0,2899
<i>Ağartma Çıkışı</i>	3,01 ± 0,4808
<i>Deodorize Çıkışı 200°C</i>	1,43 ± 0,1485
<i>Deodorize Çıkışı 220°C</i>	1,38 ± 0,3182
<i>Deodorize Çıkışı 230°C</i>	0,64 ± 0,4596

Rafinasyon basamaklarının her parti için etkisi incelendiğinde; GE miktarlarında ham yağ ile karşılaştırıldığında her proses basamağı sonrası azalma olduğu tespit edilmiştir. Sırası ile nötralize çıkışında %12,3, ağartma çıkışında %42,88, deodorize çıkışı 200°C'de %72,86,

deodorize çıkışı 220°C’de %73,81 ve deodorize çıkışı 230°C’de % 87,85 azalma olduğu tespit edilmiştir.

Craft ve ark. (2012) yaptıkları çalışmalarında, ağartılmış palm yağının 240°C, 220°C ve 200°C’de deodorize etmişler ve GE konsantrasyonlarındaki değişimleri incelemişlerdir. 240°C’de deodorize edildiğinde GE konsantrasyonunda önemli bir artış olduğu ile 200°C ve 220°C’deki konsantrasyonu 0,4 mg/kg GE iken, 240°C’de 1,7 mg/kg GE olarak belirlemişler ve %6 oranında bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

#### **4.2. Nötralize Edilerek ve Asit Aktive Toprak Kullanıldığında Rafine Palm Yağındaki 3-MCPD ve GE Miktarında Gözlenen Değişimler**

Nötralize edilerek ve asit aktive toprak kullanılarak rafinasyon basamaklarından alınan örneklerdeki ortalama 3-MCPD değerleri Çizelge 4.5’te verilmiştir. Ham yağda, ortalama 3-MCPD 2,50±0,1061 mg/kg bulunmuştur. Nötralize çıkışında 3-MCPD ortalama olarak 1,93±1,4991 mg/kg tespit edilmiştir. Ağartma çıkışında 3-MCPD ortalama olarak 2,13±0,0212 mg/kg tespit edilmiştir. Deodorize çıkışında 200°C’de ortalama 3-MCPD 2,19±0,1768 mg/kg, 220°C’de ortalama 3-MCPD 2,48±0,4738 mg/kg ve 230°C’de ortalama 3-MCPD 2,32±0,4243 mg/kg olarak saptanmıştır.

Rafinasyon basamaklarının her parti için etkisi incelendiğinde; 3-MCPD miktarlarında ham yağ ile karşılaştırıldığında her proses basamağı sonrası azalma olduğu tespit edilmiştir. Sırası ile nötralize çıkışında %22,80, ağartma çıkışında %14,98, deodorize çıkışı 200°C’de %12,37, deodorize çıkışı 220°C’de %0,65 ve deodorize çıkışı 230°C’de %7,17 azalma olduğu tespit edilmiştir.

Franke ve ark. (2009) 10 mbar vakum, 90°C sıcaklık, 20 dakika işlem süresi ve %1 Tonsil optimum 214 FF ağartma toprağı kullanarak yaptıkları çalışmalarında ağartma öncesi palm yağında, 3-MCPD konsantrasyonunu 6,06 mg/kg, ağartmadan sonra 2,48 mg/kg olarak tespit etmişler ve %59 oranında bir azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. %1 Tonsil optimum 214 FF ağartma toprağı asitle aktive olan kalsiyum bentonit olarak temin edilebilmektedir.

**Çizelge 4.3.** Nötralize ederek ve asit aktive toprak kullanılarak 3-MCPD miktarı

<b>Örnekler</b>	<b>Ortalama ± St. sapma (mg/kg)</b>
<i>Ham yağ</i>	2,50 ± 0,1061
<i>Nötralize Çıkışı</i>	1,93 ± 1,4991
<i>Ağartma Çıkışı</i>	2,13 ± 0,0212
<i>Deodorize Çıkışı 200°C</i>	2,19 ± 0,1768
<i>Deodorize Çıkışı 220°C</i>	2,48 ± 0,4738
<i>Deodorize Çıkışı 230°C</i>	2,32 ± 0,4243

Nötralize edilerek ve asit aktive toprak kullanılarak rafinasyon basamaklarından alınan örneklerdeki ortalama GE değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Ham yağda, ortalama GE 5,27±0,4101 mg/kg bulunmuştur. Nötralize çıkışında GE ortalama olarak 4,75±0,5303 tespit edilmiştir. Ağartma çıkışında GE ortalama olarak 3,57±1,3718 mg/kg tespit edilmiştir. Deodorize çıkışında 200°C’de ortalama 0,78±0,4243 mg/kg, 220°C’de ortalama GE 3,91±0,4384 mg/kg ve 230°C’de ortalama GE 1,21±0,2192 mg/kg olarak saptanmıştır.

**Çizelge 4.4.** Nötralize ederek ve asit aktive toprak kullanılarak GE miktarı

<b>Örnekler</b>	<b>Ortalama ± St. sapma (mg/kg)</b>
<i>Ham yağ</i>	5,27 ± 0,4101
<i>Nötralize Çıkışı</i>	4,75 ± 0,5303
<i>Ağartma Çıkışı</i>	3,57 ± 1,3718
<i>Deodorize Çıkışı 200°C</i>	0,78 ± 0,4243
<i>Deodorize Çıkışı 220°C</i>	3,91 ± 0,4384
<i>Deodorize Çıkışı 230°C</i>	1,21 ± 0,2192

Rafinasyon basamaklarının her parti için etkisi incelendiğinde; GE miktarlarında ham yağ ile karşılaştırıldığında her proses basamağı sonrası azalma olduğu tespit edilmiştir. Sırası ile nötralize çıkışında %9,90, ağartma çıkışında %32,25, deodorize çıkışı 200°C’de %85,22, deodorize çıkışı 220°C’de %25,76 ve deodorize çıkışı 230°C’de %77,11 azalma olduğu tespit edilmiştir.

Shimizu ve ark. (2012) yaptıkları çalışmalarında GE’yi palm yağı dahil olmak üzere farklı bitkisel yağlardan çıkarmak için asitle aktive edilmiş ağartma toprağı kullanmıştır. Test edilen tüm

yağlarda, %1 asit aktive ağartma toprağı kullanıldığında GE konsantrasyonunun %99 ya dadaha fazla azaltıldığını tespit etmişlerdir. Örnek olarak, ölçülen tüm GE konsantrasyonlarının toplamını, ortalama 10,3 mg/kg'dan 0,1 mg/kg'ın altına düşürüldüğünü tespit etmişlerdir.

#### 4.3. Nötrale Edilmeden ve Nötr Toprak Kullanıldığında Rafine Palm Yağındaki 3-MCPD ve GE Miktarında Gözlenen Değişimler

Nötrale etmeyerek ve nötr toprak kullanılarak rafinasyon basamaklarından alınan örneklerdeki ortalama 3-MCPD değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Ham yağda, ortalama 3-MCPD  $3,39 \pm 1,7890$  mg/kg bulunmuştur. Ağartma çıkışında 3-MCPD ortalama olarak  $3,04 \pm 1,7324$  mg/kg tespit edilmiştir. Deodorize çıkışında  $200^{\circ}\text{C}$ 'de ortalama 3-MCPD  $2,31 \pm 0,3182$  mg/kg,  $220^{\circ}\text{C}$ 'de ortalama 3-MCPD  $2,59 \pm 0,6788$  mg/kg ve  $230^{\circ}\text{C}$ 'de ortalama 3-MCPD  $1,02 \pm 0,1414$  mg/kg olarak saptanmıştır.

Rafinasyon basamaklarının her parti için etkisi incelendiğinde; 3-MCPD miktarlarında ham yağ ile karşılaştırıldığında her proses basamağı sonrası azalma olduğu tespit edilmiştir. Sırası ile ağartma çıkışında %10,32, deodorize çıkışı  $200^{\circ}\text{C}$ 'de %31,85, deodorize çıkışı  $220^{\circ}\text{C}$ 'de %23,60 ve deodorize çıkışı  $230^{\circ}\text{C}$ 'de %69,91 azalma olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. Nötrale etmeyerek ve nötr toprak kullanılarak 3-MCPD miktarı

Örnekler	Ortalama $\pm$ St. sapma (mg/kg)
<i>Ham yağ</i>	$3,39 \pm 1,7890$
<i>Ağartma Çıkışı</i>	$3,04 \pm 1,7324$
<i>Deodorize Çıkışı <math>200^{\circ}\text{C}</math></i>	$2,31 \pm 0,3182$
<i>Deodorize Çıkışı <math>220^{\circ}\text{C}</math></i>	$2,59 \pm 0,6788$
<i>Deodorize Çıkışı <math>230^{\circ}\text{C}</math></i>	$1,02 \pm 0,1414$

Nötrale etmeyerek ve nötr toprak kullanılarak rafinasyon basamaklarından alınan örneklerdeki ortalama GE değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Ham yağda, ortalama GE  $3,41 \pm 3,2173$  mg/kg bulunmuştur. Ağartma çıkışında GE ortalama olarak  $0,33 \pm 0,0707$  mg/kg tespit edilmiştir. Deodorize çıkışında  $200^{\circ}\text{C}$ 'de ortalama  $0,81 \pm 0,5303$  mg/kg,  $220^{\circ}\text{C}$ 'de ortalama GE  $0,71 \pm 0,2475$  mg/kg ve  $230^{\circ}\text{C}$ 'de ortalama GE  $1,89 \pm 0,1980$  mg/kg olarak saptanmıştır.

Rafinasyon basamaklarının her parti için etkisi incelendiğinde; GE miktarlarında ham yağ ile karşılaştırıldığında her proses basamağı sonrası azalma olduğu tespit edilmiştir. Sırası ile ağartma çıkışında %90,32, deodorize çıkışı 200°C’de %76,24, deodorize çıkışı 220°C’de %79,18 ve deodorize çıkışı 230°C’de %44,57 azalma olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Nötralize etmeyerek ve nötr toprak kullanılarak GE miktarı

Örnekler	Ortalama ± St. sapma (mg/kg)
<i>Ham yağ</i>	3,41 ± 3,2173
<i>Ağartma Çıkışı</i>	0,33 ± 0,0707
<i>Deodorize Çıkışı 200°C</i>	0,81 ± 0,5303
<i>Deodorize Çıkışı 220°C</i>	0,71 ± 0,2475
<i>Deodorize Çıkışı 230°C</i>	1,89 ± 0,1980

#### 4.4. Nötralize Edilmeden ve Asit Aktive Toprak Kullanıldığında Rafine Palm Yağındaki 3-MCPD ve GE Miktarında Gözlenen Değişimler

Nötralize etmeyerek ve asit aktive toprak kullanılarak rafinasyon basamaklarından alınan örneklerdeki ortalama 3-MCPD değerleri Çizelge 4.13’te verilmiştir. Ham yağda, ortalama 3-MCPD 3,39±1,7890 mg/kg bulunmuştur. Ağartma çıkışında 3-MCPD ortalama olarak 3,71±0,5233 mg/kg tespit edilmiştir. Deodorize çıkışında 200°C’de ortalama 3-MCPD 3,78±0,5020 mg/kg, 220°C’de ortalama 3-MCPD 3,84±0,1697 mg/kg ve 230°C’de ortalama 3-MCPD 2,92±0,2475 mg/kg olarak saptanmıştır.

**Çizelge 4.7.** Nötralize edilmeden ve asit aktive toprak kullanılarak 3-MCPD miktarı

Örnekler	Ortalama ± St. sapma (mg/kg)
<i>Ham yağ</i>	3,39 ± 1,7890
<i>Ağartma Çıkışı</i>	3,71 ± 0,5233
<i>Deodorize Çıkışı 200°C</i>	3,78 ± 0,5020
<i>Deodorize Çıkışı 220°C</i>	3,84 ± 0,1697
<i>Deodorize Çıkışı 230°C</i>	2,92 ± 0,2475

Rafinasyon basamaklarının her parti için etkisi incelendiğinde; 3-MCPD miktarlarında ham yağ ile karşılaştırıldığında sadece deodorize çıkışı 230°C’de %14,03 azalma olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte diğer rafinasyon basamaklarında ise sırası ile ağartma çıkışında %9,35, deodorize çıkışı 200°C’de %11,52 ve deodorize çıkışı 230°C’de %13,31 artış olduğu gözlenmiştir.

Nötralize etmeyerek ve asit aktive toprak kullanılarak rafinasyon basamaklarından alınan örneklerdeki ortalama GE değerleri Çizelge 4.14’te verilmiştir. Ham yağda, ortalama GE 3,41±3,2173 mg/kg bulunmuştur. Ağartma çıkışında GE ortalama olarak 0,88±1,4920 tespit edilmiştir. Deodorize çıkışında 200°C’de ortalama 0,91±0,2970 mg/kg, 220°C’de ortalama GE 0,13±0,1202 mg/kg ve 230°C’de ortalama GE 0,21±0,2828 mg/kg olarak saptanmıştır.

Rafinasyon basamaklarının her parti için etkisi incelendiğinde; GE miktarlarında ham yağ ile karşılaştırıldığında her proses basamağı sonrası azalma olduğu tespit edilmiştir. Sırası ile ağartma çıkışı %74,30, deodorize çıkışı 200°C %73,37, deodorize çıkışı 220°C %96,08, deodorize çıkışı 230°C %93,85 azalma olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Nötralize etmeyerek ve asit aktive toprak kullanılarak GE miktarı

<b>Örnekler</b>	<b>Ortalama±St. sapma</b>
<i>Ham yağ</i>	3,41 ± 3,2173
<i>Ağartma Çıkışı</i>	0,88 ± 1,4920
<i>Deodorize Çıkışı 200°C</i>	0,91 ± 0,2970
<i>Deodorize Çıkışı 220°C</i>	0,13 ± 0,1202
<i>Deodorize Çıkışı 230°C</i>	0,21 ± 0,2828

## 5. SONUÇ

1. 3-MCPD ve GE önemli birer proses kontaminantlarıdır.
2. 3-MCPD ve GE salt palm yağına özgü bir risk olmayıp; kötü hammaddenin özensiz ya da yetersiz teknolojiyle işlenmesi durumunda oluşmaktadır.
3. 3-MCPD ve GE; yurt dışında da bilim dünyasının çalışmakta olduğu bir konudur. Risk değerlendirme süreçleri devam etmektedir. Yakın zamanda riskli ürün gruplarında limit değerler belirlenecektir
4. Mevcut çalışmalar 3-MCPD ve GE oluşumunun azaltma stratejisinin geliştirilmesi için degumming, nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon rafinasyon basamaklarının, çok yönlü birer potansiyel hedefler olduğunu göstermektedir.
5. Palm olein yağında 3-MCPD ve GE miktarının önlenmesi ya da azaltılması amacıyla yapılan çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:
  - Ham palm olein yağında 3-MCPD miktarı  $2,50 \pm 0,1061$  ile  $3,39 \pm 1,7890$  mg/kg, GE miktarı ise  $5,27 \pm 0,4101$  ile  $3,41-5,55$  mg/kg aralığında tespit edilmiştir.
  - Rafinasyon aşamalarında palm olein yağında 3-MCPD miktarının  $1,02-3,84$  mg/kg, GE miktarının  $0,13-5,27$  mg/kg aralığında değiştiği tespit edilmiştir.
  - Gerçekleştirilen rafinasyon işleminin 3-MCPD ve GE miktarlarının azaltılmasında etkili olduğu söylenebilir.
  - GE miktarındaki yüzde azalmanın 3-MCPD'ye göre daha fazla olması 3-MCPD'nin daha stabil ve kararlı yapıda olduğunu desteklemektedir.
  - 3-MCPD miktarının azaltılması hedeflendiğinde; ham yağdaki 3-MCPD miktarı ile karşılaştırıldığında en fazla azalma %69,91 ile nötralize edilmeyerek, nötr ağartma toprağı kullanılarak ve  $230^{\circ}\text{C}$ 'de deodorize edilerek yapılan proses parametreleri tavsiye edilebilir.
  - GE miktarının azaltılması hedeflendiğinde; ham yağdaki GE miktarı ile karşılaştırıldığında en fazla azalma %93,85 ile nötralize edilmeyerek, asit aktive ağartma toprağı kullanılarak ve  $230^{\circ}\text{C}$ 'de deodorize edilerek yapılan proses parametreleri önerilebilir.

## KAYNAKLAR

- Aasa, J., Abramsson-Zetterberg, L., Carlsson, H., Törnqvist, M. 2016.** The genotoxic potency of glycidol established from micronucleus frequency and hemoglobin adduct levels in mice. *Food Chemistry and Toxicology*, 100: 168-174.
- Aasa, J., Törnqvist, M., Abramsson-Zetterberg, L. 2017.** Measurement of micronuclei and internal dose in mice demonstrates that 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) has no genotoxic potency in vivo. *Food Chemistry and Toxicology*, 109: 414-420.
- Aasa, J., Granath, F., Törnqvist, M. 2018.** Cancer risk estimation for glycidol based on rodent carcinogenicity studies and in vivo dosimetry. *Food Chemistry and Toxicology*, under review.
- Aasa, J., Vryonidis, E., Abramsson-Zetterberg, L., Törnqvist, M. 2019.** Internal Doses of Glycidol in Children and Estimation of Associated Cancer Risk. *Toxics*, 7(1): 13 p.
- Abraham K, Appel K, Berger-Preiss E, Apel E, Gerling S, Mielke H, Creutzenberg O, Lampen A. 2013.** Relative oral bioavailability of 3-MCPD from 3-MCPD fatty acid esters in rats. *Archives in Toxicology*, 87: 649-659.
- Adhikari, P., Shin, J.A., Lee, J.H., Hu, J.N., Zhu, X.M., Akoh, C.C., Lee, K.T. 2010.** Production of trans-free margarine stock by enzymatic interesterification of rice bran oil, palm stearin and coconut oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(4): 703-711.
- Ahmad, K., Idris, N.I. 2005.** Red Palm olein as a source of  $\beta$ -carotene and colouring agent in cake. *Oil Palm Bulletin*, 51: 20-25.
- Akusu, M.O., Achinewhu, S.C., Mitchell, J. 2000.** Quality attributes and storage stability of locally and mechanically extracted crude palm oils in selected communities in Rivers and Bayelsa states, Nigeria. *Plant Foods and Human Nutrition*, 55(2):119-126.
- Akinola, F.F., Oguntibeju, O.O., Adisa, A.W, Owojuyigbe, O.S. 2010.** Physico-chemical properties of palm oil from different palm oil local factories in Nigeria. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 8 (3&4): 264-269.
- Aliyu-Paiko, M., Hashim, R., Shu-Chien, A.C. 2012.** Crude palm oil is a sustainable alternative to the growing fish oil scarcity particularly for the aquaculture of warm freshwater fish species. *Aquaculture Asia*, 30-36.
- Andres, S., Appel, K.E., Lampen, A. 2013.** Toxicology, occurrence and risk characterisation of the chloropropanols in food: 2-monochloro-1,3-propanediol, 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol. *Food and Chemical Toxicology*, 58: 467-478.
- Andres, S., Schultrich, K., Monien, B., Buhrke, T., Bakhiya, N., Frenzel, F., Abraham, K., Schäfer, B., Lampen, A. 2017.** Heat-induced contaminants in foodstuffs : Acrylamide, furan, and fatty acid esters of monochloropropanediols and glycidol. *Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz*, 60(7): 737-744.
- Andreu-Sevilla, A.J., Hartmann ,A., Burló, F., Poquet, N., Carbonell-Barrachina, A.A. 2009.** Health benefits of using red palm oil in deep-frying potatoes: Low acrolein emissions and high intake of carotenoids. *Food Science and Technology International*, 15 (1): 15-22.
- Anonim. 2013.** The Oil Palm Tree. <https://oilpalmblog.wordpress.com/2013/12/15/the-oil-palm-tree/>- (Erişim Tarihi: 08.06.2019).
- Appel, K.E., Abraham, K., Berger-Preiss, E.; Hansen, T., Apel, E., Schuchardt, S., Vogt, C., Bakhiya, N., Creutzenberg, O., Lampen, A. 2013.** Relative oral bioavailability of glycidol from glycidyl fatty acid esters in rats. *Archives in Toxicology*, 87: 1649-1659.
- Arcand, J., Scourboutakos, M.J., Au, J.T., L'Abbé, M.R. 2014.** Trans fatty acids in the Canadian food supply: an updated analysis. *American Journal of Clinical Nutrition*, 100(4):1116-1123.



- Arias, D., Montoya, C., Romero, H. 2013.** Molecular characterization of oil palm *Elaeis guineensis* Jacq. materials from Cameroon. *Plant Genetic Resources: Characterization and Utilization*, 11(2): 1-9.
- Arisseto, A.P., Marcolino, P.F, Vicente, E. 2014.** Determination of 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in Brazilian vegetable oils and fats by an inhouse validated method. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 31(8): 1385-1392.
- Arisseto, A.P., Marcolino, P.F.C., Vicente, E., Sampaio, K.A. 2013a.** Ésteres de cloropropanóis e de glicidol em alimentos. *Quimica Nova* 36(9): 1406-1415.
- Arisseto, A.P., Vicente, E., Furlani, R.P.Z., Toledo, M.C.F. 2013b.** Estimate of dietary intake of chloropropanols (3-MCPD and 1,3-DCP) and health risk assessment. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 33(1): 125-133.
- 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.
- Astorg, P. 2005.** Dietary fatty acids and colorectal and prostate cancers: epidemiological studies. *Bulletin of Cancer*, 92(7): 670-684.
- Atasie, V.N., Akinhami, T. 2009.** Extraction, compositional studies and physico-chemical characteristics of palm kernel oil. *Pakistan Journal of Nutrition*, 8(6): 800-803.
- Augustine, O.S.H., Goh, S.H. 2002.** Palm oil: A healthful and cost-effective dietary component. *Food and Nutrition Bulletin*, 23: 11-22.
- Bakhiya, N., Abraham, K., Gürtler, R., Appel, K.E., Lampen, A. 2011.** Toxicological assessment of 3-chloropropane-1,2-diol and glycidol fatty acid esters in food. *Molecular Nutrition and Food Research*, 55: 509-521.
- Basiron, Y. 2007.** Palm oil production through sustainable plantations. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109: 289-295.
- Basiron, Y., Weng, C.K. 2004.** The oil palm and its sustainability. *Journal of Oil Palm Research*, 16: 1-10.
- Bastida, S., Sanchez-Muniz, F.J. 2001.** Thermal oxidation of olive oil, sunflower oil and a mix of both oils during forty discontinuous domestic fryings of different foods. *Food Science and Technology International*, 7(1):15-21.
- Becalski, A., Feng, S., Lau, F.B.P., Zhao, T.A. 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.
- Berger, K.G. 2003.** Palm Kernel Oil. In: Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, 2nd Edition, Eds. Trugo, L., Finglas, P.M., Academic Press, Maryland, USA, pp: 4322-4324.
- Berger, K.G. 2005.** The use of palm oil in frying. Frying oil series. Malaysian Palm Oil Promotion Council (MPOPC). <http://www.mpoc.org>.- (Erşim tarihi: 16.08.2019)
- Berger, K.G., Martin, S.M. 2000.** Palm Oil. In: The Cambridge World History of Food, eds. Kiple, K.F., Ornelas K.C. Cambridge University Press, UK, pp: 397-411.
- Bin Ismail, R. 2005.** Palm oil and palm olein frying applications. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 4(4): 414-419.
- Bornscheuer, U.T., Hesseler, M. 2010.** Enzymatic removal of 3-monochloropropanediol (3-MCPD) and its esters from oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(5): 552-556.
- Borugadda, V.B., Goud, V.V. 2012.** Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(7): 4763-4784.
- Brouwer, I.A., Wanders, A.J., Katan, M.B. 2013.** Trans fatty acids and cardiovascular health: research completed? *European Journal of Clinical Nutrition*, 67(5): 541-713.

- Buhrke, T., Frenzel, F., Kuhlmann, J., Lampen, A. 2015.** 2-Chloro-1,3-propanediol (2-MCPD) and its fatty acid esters: cytotoxicity, metabolism, and transport by human intestinal Caco-2 cells. *Archives in Toxicology*, 89: 2243-2251.
- Cadena, T., Prada, F., Perea, A., Romero, H.M. 2013.** Lipase activity, mesocarp oil content, and iodine value in oil palm fruits of *Elaeis guineensis*, *Elaeis oleifera*, and the interspecific hybrid O×G (*E. oleifera* × *E. guineensis*). *The Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(3): 674-680.
- Chen, C.W., Chong, C.L., Ghazali, H.M., Lai, O.M. 2007.** Interpretation of triacylglycerol profiles of palm oil, palm kernel oil and their binary blends. *Food Chemistry*, 100: 178–191
- Chen, B.K., Seligman, B., Farquhar, J.W., Goldhaber Fiebert, J.D. 2011.** Multi-country analysis of palm oil consumption and cardiovascular disease mortality for countries at different stages of economic development: 1980-1997. *Globalization and Health*, 7(45). <https://globalizationandhealth.biomedcentral.com/articles/10.1186/1744-8603-7-45>-(Erişim Tarihi: Erişim tarihi: 14.08.2019)
- Cheng, W., Liu, G., Liu, X. 2016.** Formation of glycidyl fatty acid esters both in real edible oils during laboratory-scale refining and chemical model during high temperature exposure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64: 5919-5927.
- Cheng, W., Liu, G., Liu, X. 2017a.** Effects of Fe<sup>+3</sup> and antioxidants on glycidyl ester formation in plant oil at high temperature and their influencing mechanism, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65: 4167-4176.
- Cheng, W., Liu, G., Wang, L., Liu, Z. 2017b.** 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: 263-281.
- Chin, K.Y., Tay, S.S. 2018.** A review on the relationship between tocotrienol and alzheimer disease. *Nutrients*, 10 (7): 881-885.
- Cho, W.S., Han, B.S., Nam, K.T., Park, K., Choi, M., Kim, S.H., Jeong, J., Jang, D.D. 2008.** Carcinogenicity study of 3-monochloropropane-1,2-diol in Sprague-Dawley rats. *Food Chemistry and Toxicology*, 46: 3172–3177.
- Choe, E., Min, D.B. 2006.** Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Food Science and Food Safety*, 5(4): 169-186.
- Choo, Y.M., Yap, S.C., Ong, A.S.H., Goh, S.H., Ooi, C.K. 1992.** Production of Palm Oil Carotenoids Concentrate and Its Potential Application in Nutrition. In: *Lipid-Soluble Antioxidants: Bio-chemistry and Clinical Application*, ed. Ong, A.S.H., Packer, L., Birkhauser Verlag, Basel, pp. 243-253.
- Choo, Y.M., Ma, A.N., Yusof, B. 1993.** Red palm oil: a potential source of dietary carotenes. *Malaysia Oil Science and Technology*, 21(1): 54-55.
- Choudhury, N., Tan, L., Truswell, A.S. 1995.** Comparison of POo and olive oil: Effects on plasma lipids and vitamin E in young adults. *American Journal of Clinical Nutrition*, 61: 1043-1051.
- Choudhary, M., Grover, K. 2019.** Palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) Oil. In: *Fruit Oils: Chemistry and Functionality*, ed. Ramadan, M., Springer Cham, Switzerland, pp: 789-802.
- Chowdhury, R., Warnakula, S., Kunutsor, S., Crowe, F., Ward, H.A., Johnson, L., Franco, O.H., Butterworth, A.S., Forouhi, N.G., Thompson, S.G., Khaw, K.T., Mozaffarian, D., Danesh, J., Di Angelantonio, E. 2014.** Association of dietary, circulating, and supplement fatty acids with coronary risk: a systematic review and meta-analysis. *Annals of Internal Medicine*, 160(6): 398-406.
- Chung, C., Chan, S.W., Chung, B.T., Xiao, Y., Ho, Y.Y. 2013.** Occurrence of bound 3-monochloropropane-1, 2-diol content in commonly consumed foods in Hong Kong analysed by

- enzymatic hydrolysis and GC-MS detection. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 30(7): 1248-1254.
- Clemens, R., Hayes, A.W., Sundram, K., Pressman, P. 2017.** Palm oil and threats to a critically important food source: The chloropropanols – caution, controversy, and correction. *Toxicology Research and Application*, 1: 1-9.
- Čmolík, J., Pokorný, J. 2000.** Physical refining of edible oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102(7): 472-486.
- Codex Alimentarius. 1999.** FAO/WHO Codex Standard for Named Vegetable Oils. <http://www.fao.org/3/y2774e/y2774e04.htm>- (Erişim tarihi: 29.08.2019).
- Collison, M. 2013.** Current status of MCPD and glycidol analysis in oils. 104<sup>th</sup> AOCS Annual Meeting and Expo, Montreal, Quebec, Canada, April 28-May1 2013.
- Corley, R.H.V., Lee C.H. 1992.** The physiological basis for genetic improvement of oil palm in Malaysia. *Euphytica*, 60(3): 179-184.
- Corley, R.H.V., Tinker, P.B. 2015.** The Oil Palm. 5<sup>th</sup> edition. Wiley Blackwell, UK, 627 p.
- Craft, B.D., Nagy, K. 2012.** Mitigation of MCPD-ester and glycidyl-ester levels during the production of refined palm oil. *Lipid Technology*, 24: 155–157.
- Craft, B.D., Nagy, K., Sandoz, L., Destailats, F. 2012.** Factors impacting the formation of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (*Elaeis guineensis*) oil production. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 29(3): 354-361.
- Craft, B.D., Chiodini, A., Garst, J., Granvogl, M. 2013.** Fatty acid esters of monochloropropanediol (MCPD) and glycidol in refined edible oils. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 30(1): 46-51.
- Crews, C., Chiodini, A., Granvogl, M., Hamlet, C., Hrnčířík, K., Kuhlmann, J., Lampen, A., Scholz, G., Weißhaar, R., Wenzl, T. 2013.** Analytical approaches for MCPD esters and glycidyl esters in food and biological samples: a review and future perspectives. *Food Addit Contam A* 30: 11-45.
- de Albuquerque, T. G., Beatriz, M., Oliveira, P.P., Costa, H.S. 2018.** 3-MCPD occurrence in vegetable oils: impact on human nutrition and future challenges. *EC Nutrition*, 13(7): 455-469.
- Destailats, F., Angers, P. 2002.** Evidence for [1,5] sigmatropic rearrangements of CLA in heated oils. *Lipids*, 37(4): 435-458.
- Destailats, F., Craft, B.D., Sandoz, L., Nagy, K. 2012.** Formation mechanisms of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 29: 29-37.
- Dijkstra, A., Segers, J. 2007.** Production and refining of oils and fats. In: *The Lipid Handbook*, Eds. Gunstone, F.D., Harwood, J.L., CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 143-262.
- Divinová, V., Doležal, M., Velišek, J. 2007.** Free and bound 3-chloropropane-1,2-diol in coffee surrogates and malts. *Czech Journal of Food Sciences*, 25: 39-47.
- Doležal, M., Velišek, J. 1995.** Kinetics of 2-chloro-1,3-propanediol in model systems and in protein hydrolysates. *Potravinářské Vedy*, 2: 85-91.
- Duke, J.A. 1983.** *Elaeis guineensis* Jacq. In: *Handbook of Energy Crops*, ed. Duke, J.A., [http://www.hort.purdue.edu/newcrop/duke\\_energy/Elaeis\\_guineensis.html](http://www.hort.purdue.edu/newcrop/duke_energy/Elaeis_guineensis.html)- (Erişim tarihi: 14.08.2019)
- Dunford, N.T. 2012.** Advancements in Oil and Oilseed Processing. In: *Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing*, ed. N.T. Dunford, John Wiley & Sons, Inc., pp: 115-143.
- Ebong, P.E., Owu, D.U., Isong, E.U. 1999.** Influence of palm oil (*Elaeis guineensis*) on health. *Plant Foods for Human Nutrition*, 53(3): 209-222.

- Edem, D.O. 2002.** Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 57: 319-341.
- EFSA. 2004.** Collection and collation of data on levels 3-monochloropropanediol (3-MCPD) and related foodstuffs. Directorate-General Health and Consumer Protection, 1-36 (Erişim tarihi: 17.07.2019)
- EFSA. 2013.** Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. *EFSA Journal*, 11: 3381 (Erişim Tarihi: 17.07.2019)
- EFSA. 2014.** Commission recommendation on the monitoring of the presence of 2- and 3-monochloropropane-1,2diol (2- and 3-MCPD), 2- and 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in food. *Official Journal of the European Union*, L271/93: 1-3 (Erişim Tarihi: 17.07.2019)
- EFSA. 2016.** Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. *EFSA Journal*, 14(5): e04426 (Erişim Tarihi: 17.07.2019)
- EFSA, 2017.** Update of the risk assessment on 3-monochloropropane diol and its fatty acid esters. <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/5083-> (Erişim Tarihi: 17.07.2019)
- EFSA 2018a.** Revised safe intake for 3-MCPD in vegetable oils and food. <https://www.efsa.europa.eu/en/press/news/180110-> (Erişim Tarihi: 17.07.2019)
- EFSA 2018b.** Process contaminants in vegetable oils and foods. <https://www.efsa.europa.eu/en/press/news/process-contaminants-vegetable-oils-and-foods-> (Erişim Tarihi: 21.08.2019)
- EUFIK. 2019a.** Palm Oil (Q&A). <https://www.eufic.org/en/whats-in-food/article/palm-oil-qa-> (Erişim Tarihi: 17.07.2019)
- EUFIK. 2019b.** 8 Facts about Fats. <https://www.eufic.org/en/whats-in-food/article/8-facts-on-fats-> (Erişim Tarihi: 17.07.2019)
- Enshasy, H.E., Hamed, M.A., Bomeriha, A.Z. 2017.** Palm Oil Process, Characterization, and Applications: Edible Oils: Extraction, Processing, and Applications Contemporary Food Engineering, Ed. Chemat, S., CRC Press, Florida, USA, 262 p.
- Ermacora, A., Hrnčirik, K. 2013.** A novel method for simultaneous monitoring of 2-MCPD, 3-MCPD and glycidyl esters in oils and fats. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 90: 1-8.
- Ermacora, A., Hrnčirik, K. 2014a.** Development of an analytical method for the simultaneous analysis of MCPD esters and glycidyl esters in oil-based foodstuffs. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 31: 985-994.
- Ermacora, E., Hrnčirik, K. 2014b.** Influence of oil composition on the formation of fatty acid esters of 2-chloropropane-1,3-diol (2-MCPD) and 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) under conditions simulating oil refining. *Food Chemistry*, 161: 383-389.
- Fattore, E., Fanelli, R. 2013.** Palm oil and palmitic acid: a review on cardiovascular effects and carcinogenicity. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 64(5): 648-659.
- FAO. 2016.** Oil Bearing Plants Production and Processing. <http://www.fao.org/faostat/en/#data> (Erişim Tarihi: 15.08.2019).
- FAO. 2019a.** Palm Oil Processing. <http://www.fao.org/3/Y4355E/y4355e04.htm> (Erişim Tarihi: 01.09.2019)
- FAO. 2019b.** Traditional Techniques and Innovations in Small-scale Palm Oil Processing. <http://www.fao.org/3/Y4355E/y4355e05.htm> (Erişim Tarihi: 01.09.2019)

- Farmani, J., Safari, M., Hamed, M. 2006.** Application of palm olein in the production of zero-trans Iranian vanaspati through enzymatic interesterification. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(8): 636-643.
- Franke, K., Strijowski, U., Fleck, G., Pudel, F. 2009.** Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil. *Food Science and Technology*, 42: 1751-1754.
- Gee, P.T. 2007.** Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(4): 373-379.
- Ghazani, S.M., Marangoni, A.G. 2013.** Minor components in canola oil and effects of refining on these constituents: A review. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 90(7): 923-932.
- Gibon, V. 2012.** Palm Oil and Palm Kernel Oil Refining and Fractionation Technology. In: Palm Oil Production, Processing, Characterization, and Uses, Eds. Lai, O.M., Tan, C.P., Akoh, C.C., AOCS Press, Urbana, USA, pp: 329-377.
- Gibon, V., Tirtiaux, A. 1998.** Un raffinage S.O.F.T., *Ibid*, 5: 371-377.
- Gibon, V., De Greyt, W., Kellens, M. 2007.** Palm oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(4): 315-335.
- Gledhill, D. 2008.** The Names of Plants. Cambridge University Press, New York, USA, 426 p.
- Godswill, N.N., Frank, N.E.G., Walter, A.N., Edson, M.Y.J., Kingsley, T.M., Arondel, V., Martin, B.J., Emmanuel, Y. 2016.** Oil Palm. In: Breeding Oilseed Crops for Sustainable Production, Ed. Gupta, S. K., Academic Press, pp: 217-273.
- Goh, S.H. 2006.** Oils and fats in nutrition and health: 2. Chemistry, digestion and metabolism. *Malaysian Oil Science and Technology*, 15: 43-63.
- Goh, S.H., Choo, Y.M., Ong, S.H. 1985.** Minor constituents of palm oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 62: 237-240.
- Goh, S.H., Hew, N.H., Norhanom, A.W., Yadau, M. 1994.** Inhibition of tumour promotion by various palm oil tocotrienols. *International Journal of Cancer*, 57: 529-531.
- Gupta, M., K. 2017.** Practical Guide to Vegetable Oil Processing. Academic and AOCS Press, USA, 508 p.
- Haile, B., Sathesh, N. 2017.** Review on 3-chloro-1,2-propanediol: A chloropropanol formed during food processing. *Der Pharma Chemica*, 9(7): 84-90.
- Hamlet, C., Sadd, P. 2002.** Kinetics of 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) degradation in high temperature model systems. *European Food Research and Technology*, 215(1): 46-50.
- Hamlet C.G., Saad P.A., Gray D.A. 2004.** Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. Leavened doughs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 2059-2066.
- Hamlet, C., Saad, P.A., Crews, C., Baxter, E. 2002.** Occurrence of 3-chloro-propane-1,2-diol (3-MCPD) and related compounds in foods: A review. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 19(7): 619-631.
- Hamlet, C.G., Asuncion, L., Velisek, J., Dolezal, M., Zelinkova, Z., Crews, C. 2011.** Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1,2-diol (3-CPD) in foods: What we know and what we assume. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113: 279-303.
- Hamm W. 1995.** Trends in edible oil fractionation. *Trends in Food Science & Technology*, 6 (4): 121-126.
- Hamm, W., Hamilton, R.J., Calliauw, G. 2013.** Edible Oil Processing, 2nd Edition, Wiley-Blackwell, UK, 342 p.
- Han, N.M., May, C.Y. 2010.** Determination of antioxidants in oil palm leaves (*Elaeis guineensis*). *American Journal of Applied Sciences*, 7(9): 1243-1247.
- Hartley, C.W.S. 1977.** The Oil Palm. Cambridge University, London, UK, 824 p.

- Hashem, H.A., Abd- Elh, N.E., Abd-Eltawab, G.A., Abdel-Razek, A. G. 2018.** Industrial scale production of palm super olein using modified and innovative dry fractionation technique. *Egyptian Journal of Chemistry*, 61: 1-11.
- Henson, I.E. 2012.** A Brief History of the Oil Palm. In: Palm Oil Production, Processing, Characterization, and Uses, Editors: Lai, O.M., Tan, C.P., Akoh, C.C., AOCS Press, Urbana, USA, pp: 1-31.
- Hinrichsen, N. 2016.** Commercially available alternatives to palm oil. *Lipid Technology*, 28 (3-4): 65–67.
- Hrnčirik, K., van Duijn, G. 2011.** An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3): 374-379.
- Hu, F.B., Stampfer, M.J., Manson, J.E., Rimm E., Colditz, G.A., Rosner, B.A., Hennekens, C.H., Willett, W.C. 1997.** Dietary fat intake and the risk of coronary heart disease in women. *The New England Journal of Medicine*, 337: 1491-1499.
- Huey, S.M., Let, C.C., Beng, Y.C. 2015.** New developments in palm oil fractionation. *Palm Oil Developments*, 62: 4-14.
- IARC. 2000.** Some Industrial Chemicals. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 7, Lyon, France, pp 469-486.
- IARC. 2012.** 3-Monochloro-1,2-propanediol. In: International Agency for Research on Cancer Monographs on Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-water, Volume 101, Lyon, France, 349-374.
- Imoisi, O.B., Ilori, G.E., Agho, I., Ekhatior, J.O. 2015.** Palm oil, its nutritional and health implications (Review). *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 19(1): 127-133.
- Inagaki, R, It o, F1, Shimamura, Y., Masuda, S. 2019.** Effect of chloride on the formation of 3-monochloro-1,2-propanediol fatty acid diesters and glycidol fatty acid esters in fish, meats and acylglycerols during heating. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 36(2): 236-243.
- Isroi, A.C., Panji, T., Wibowo, N.A., Syamsu, K. 2017.** Bioplastic production from cellulose of oil palm empty fruit bunch. *Earth and Environmental Sciences*, 65: 1-9.
- Izah, S.C., Ohimain, E.I. 2015.** Comparison of traditional and semi-mechanized palm oil processing approaches in Nigeria: Implications on biodiesel production. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 3: 82-87.
- Jacquemard, J.C., Chater, S. 1998.** Oil Palm. Macmillan Education, New York, USA, 144 p.
- JECFA. 2016.** Evaluation of Certain Contaminants in Food: Eighty-third Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee On Food Additives, Rome. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254893/9789241210027-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (Erişim Tarihi: 15.08.2019).
- Jędrkiewicz, R., Kupska, M., Gşowacz, A., Gromadzka, J., Namieşnik, J. 2016.** 3-MCPD: A Worldwide Problem of Food Chemistry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56 (14): 2268-2277.
- Ju, J., Picinich, S.C., Yang, Z., Zhao, Y., Suh, N., Kong, A.N., Yang, C.S. 2010.** Cancer-preventive activities of tocopherols and tocotrienols. *Carcinogenesis*, 31(4): 533-542.
- Kannappan, R., Gupta, S.C., Kim, J.H., Aggarwal, B.B. 2012.** Tocotrienols fight cancer by targeting multiple cell signaling pathways. *Genes & Nutrition*, 7(1): 43-52.
- Kellens, M., Gibon, V., Hendrix, M., de Greyt, W. 2007.** Palm oil fractionation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(4): 336-349.

- Keys, A., Taylor, H.L., Blackburn, H., Brozek, J., Anderson, J.T., Simonson, E. 1963.** Coronary heart disease among Minnesota business and professional men followed fifteen years. *Circulation*, 28: 381-395.
- Kheiri, S.A. 1987.** End Uses of Palm Oil: Human Food. In: Critical Reports on Applied Chemistry, Volume 15 - Palm Oil. ed. Gunstone, F.D., *Society for Chemical Industry*, London, pp. 71-83.
- Khosla, P., Sundram, K. 2012.** Reducing saturated fats in foods: Nutritional Characteristics of Palm Oil, Ed: Talbot, G., Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp: 112-124.
- Kiple, K.F., Ornelas, K.C. 2011.** The Cambridge World History of Food. I.E.3. Palm Oil. Cambridge University Press, Cambridge, UK. <http://www.cambridge.org/us/books/kiple/palmoil.htm>- (Erişim Tarihi: 18.08.2019).
- Kolsaracı, Ö., Kaya, M.D., Göksoy, A.T., Arıoğlu, H., Kulan, E.G., Day, S. 2015.** Yağlı tohumlu bitkiler üretiminde yeni arayışlar. Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi, 12-16 Ocak 2015, Ankara, Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı-1, s. 401-425.
- Kopas, P.M., Kopas, G. (inventors). 2009.** Cosmeceutical Formulation Containing Palm Oils. U.S. Patents 7531196.
- Koushki, M., Nahidi, M., Cheraghali, F. 2015.** Physico-chemical properties, fatty acid profile and nutrition in palm oil. *Journal of Paramedical Sciences*, 6: 117-134.
- 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.
- 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.
- Kuntom, A., Kifli, H. 1998.** Properties of soaps derived from distilled palm stearin and palm kernel fatty acids. *Journal of Surfactants and Detergents*. 1: 329-334.
- L'Abbé, M.R., Stender, S., Skeaff, C.M., Tavella M.G. 2009.** Approaches to removing trans fats from the food supply in industrialized and developing countries. *European Journal of Clinical Nutrition*. 63 (S2): 50-67.
- Lai, O.M., Lo, S.K., Akoh C.C. 2012.** Enzymatic and Chemical Modification of Palm Oil, Palm Kernel Oil, and Its Fractions: Palm Oil Production, Processing, Characterization, and Uses, Editors: Lai, O.M., Tan, C.P., Akoh, C.C., AOCS Press, Urbana, USA, pp: 527-545.
- Lai, O.M., Tan, C.P., Akoh, C.C. 2015.** Palm Oil Production, Processing, Characterization, and Uses. Academic Press and AOCS Press, Urbana, USA, 846 p.
- Larqué, E., Zamora, S., Gil, A. 2001.** Dietary trans fatty acids in early life: a review. *Early Human Development*, 65(Suppl): S31-41.
- Larsen, J.C. 2009.** 3-MCPD esters in food products. ILSI Europe Report Series. Summary Report of a Workshop held in February 2009 in Brussels, Belgium. 36 p. <https://ilsi.org/mexico/wp-content/uploads/sites/29/2016/09/3-MCPD-Esters-in-Food-Products.pdf> (Erişim tarihi: 14.08.2019)
- Lee, B.Q., Khor, S.M. 2015.** 3-Chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in soy sauce: A review on the formation, reduction, and detection of this potential carcinogen. *Comprehensive Reviews in Food. Science and Food Safety*, 14(1): 48-65.
- Lee, J.H., Adhikari, P., Kim, S.A., Yoon, T., Kim, I.H., Lee, K.T. 2010.** Trans fatty acids content and fatty acid profiles in the selected food products from Korea between 2005 and 2008. *Journal of Food Science*, 75(7): 647-652.
- Li, C., Nie, S.P., Zhou, Y.Q., Xie, M.Y. 2012.** Exposure assessment of 3-monochloropropane-1,2-diol esters from edible oils and fats in China. *Food and Chemical Toxicology*, 75: 8-13.

- Li, C., Li, L., Jia, H., Wang, Y., Shen, M., Nie, S., Xie, M. 2016a.** Formation and reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in peanut oil during physical refining. *Food Chemistry*, 199: 605-611.
- Li, C., Zhou, Y., Zhu, J., Wang, S., Nie, S., Xie, M. 2016b.** Formation of 3-chloropropane-1,2-diol esters in model systems simulating thermal processing of edible oil. *Food Science and Technology*, 69: 586-592.
- Liu, M., Gao, B., Qin, F., Wu, P., Shi, H., Luo, W., Ma, A., Jiang, Y., Xu, X., Yu, L. 2012.** Acute oral toxicity of 3-MCPD mono- and dipalmitic esters in Swiss mice and their cytotoxicity in NRK-52E rat kidney cells. *Food Chemistry and Toxicology*, 50: 3785-3791.
- Lynch, B.S., Bryant, D.W., Hook, G.J., Nestmann, E.R., Munro, I.C. 1998.** Carcinogenicity of monochloro-1,2-propanediol (a-chlorohydrin, 3-MCPD). *International Journal of Toxicology*, 17: 47-76.
- 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 and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 30(12): 2081-2092.
- Malaysian Palm Oil Board 2012.** Palmoilpedia. <http://palmoilpedia.mpob.gov.my/> (Erişim Tarihi: 10.07.2019)
- Mancini, A., Imperlini, E., Nigro, E., Montagnese, C., Daniele, A., Orrù, S., Buono, P. 2015.** Biological and nutritional properties of palm oil and palmitic acid: Effects on health. *Molecules*, 20(9): 17339-17361.
- Marangoni, F., Gallib, C., Ghisellic, A., Lerckerd, G., Vecchiaie, C.L., Maffeisf, C., Agostonig, C., Ballardinih, D., Brignolii, O., Faggianoj P., Giaccok, R., Maccal, C., Magnib,P., Marellin, G., Marroccoo, W., Miniello, V.L., Muredduq, G.F., Pellegrinir, N., Stellas, R., Troianot., E., Verduciu, E., Volpev, R., and Polia, A. 2017.** Palm oil and human health. Meeting Report of NFI: Nutrition Foundation of Italy Symposium, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 643-655.
- Masukawa, Y., Shiro, H., Nakamura, S., Kondo, N., Jin, N., Suzuki, N., Ooi, N., Kudo, N. 2010.** A new analytical method for the quantification of glycidol fatty acid esters in edible oils. *Journal of Oleo Science*, 59: 81-88.
- Masukawa, Y., Shiro, H., Kondo, N., Kudo, N. 2011.** Generalized method to quantify glycidol fatty acid esters in edible oils. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 88: 15-21.
- Matthäus, B. 2007.** Use of palm oil for frying in comparison with other high-stability oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109: 400-409.
- Matthäus, B., Pudel, F. 2013.** Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially palm oil. *Lipid Technology*, 25(7): 151-155.
- Matthäus, B., Pudel, F., Fehling, P., Vosmann, K., Freudenstein A. 2011.** Strategies for the reduction of 3-MCPD esters end related compounds in vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113: 380-386.
- Matthäus, B., Lacoste, F., Brühl, L. 2016.** Contaminants in edible fats and oils—fresh news. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(3): 337-338.
- May, C.Y., Nesaretnam, K. 2014.** Research advancements in palm oil nutrition. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116: 1301-1315.
- Mba, O.I., Dumont, M.J., Ngadi, M. 2015.** Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. *Food Bioscience*, 10: 26-41.
- McIntyre, B.S., Briski, K.P., Gapor, A., Sylvester, P.W. 2000.** Antiproliferative and apoptotic effects of tocopherols and tocotrienols on preneoplastic and neoplastic mouse mammary epithelial cells. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 224(4): 292-301.



- Mozaffarian, D., Aro, A., Willett, W.C. 2009.** Health effects of trans-fatty acids: experimental and observational evidence. *European Journal of Clinical Nutrition*, 63(S2): 5-21.
- Mozaffarian, D., Katan, M.B., Ascherio, A., Stampfer, M.J., Willett, W.C. 2006.** Trans fatty acids and cardiovascular disease. *New England Journal of Medicine*, 354(15): 1601-1613.
- Mukherjee, S., Mitra, A. 2009.** Health effects of palm oil. *Journal of Human Ecology*, 26(3): 197-203.
- Nagendran, B., Unnithan, U.R., Choo, Y.M., Sundram, K. 2000.** Characteristics of red palm oil, a carotene-and vitamin E-rich refined oil for food uses. *Food and Nutrition Bulletin*, 21: 189-194.
- 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 and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 28(11): 1492-1500.
- Nazır, M.S., Abdullah, M.A.B., Ariwahjoedi, B., Yussof, A.W. 2012.** Hazard analysis and critical control points (HACCP) in palm oil processing to improve the productivity and food quality of palm oil vegetation in Perak, Malaysia. *Revista Científica UDO Agrícola*, 12(1): 197-200.
- Ng, T.K.W., Hayes, K.C., De Witt, G.F., Jegathesan, M. 1992.** Palmitic and oleic acids exert similar effects on lipid profiles in normocholesterolemic humans. *Journal of the American College of Nutrition*, 11: 383-390.
- Nor Aini, I., Miskandar, M.S. 2007.** Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(4): 422-432.
- Nor Aini, I., Razali, I, Noor Lida, H.M.D, Miskandar, M.S., Radzuan, J. 2002.** Blending of palm oil and palm products with other oils and fats for food applications. *Oil Palm Bulletin*, 45: 6-15.
- Noor Lida, H.M.D., Sundram, K., Siew, W.L., Aminah, A., Mamot, S. 2002.** TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(11): 1137-1144.
- Obahiagbon, F.I. 2012.** A Review: aspects of the African oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) and the implications of its bioactives in human health. *American Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 2: 106-119.
- Omar, Z., Hishamuddin, E., Sahri, M.M., Fauzi, S.H.M., Dian, N.L.H., Ramli, M.R., Abd Rashih, N. 2015.** Palm oil crystallisation: A review. *Journal of Oil Palm Research*, 27(2): 97-106.
- Onami, S., Cho, Y. M., Toyoda, T., Mizuta, Y., Yoshida, M., Nishikawa, A., Ogawa, K. A. 2014.** 13-week repeated dose study of three 3- monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in F344 rats. *Archives in Toxicology*, 88: 871-880.
- Onat, B., Arıoğlu, H., Güllüoğlu, L., Kurt, C., Bakal, H. 2017.** Dünya ve Türkiye’de Yağlı Tohum ve Ham Yağ Üretimine Bir Bakış. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 20 (Özel Sayı): 149-153.
- Ong, A.S., Goh, S.H. 2002.** Palm Oil: A healthful and cost-effective dietary component. *Food Nutrition Bulletin*, 23(1): 11-22.
- Onyeike, E.N., Acheru, G.N. 2002.** Chemical composition of selected Nigerian oil seeds and physicochemical properties of the oil extracts. *Food Chemistry*, 77 (4): 431-437.
- Othman, N., Manan Z.A., Wanalvi S.R., Sarmidi, M.R. 2010.** A review of extraction technology for carotenoids and vitamin E recovery from palm oil. *Journal of Applied Sciences*, 10 (12): 1187-1191.

- Özdikicierler , O., Yemişcioğlu, F., Gümüşkesen, A.S.2016.** Effects of process parameters on 3-MCPD and glycidyl ester formation during steam distillation of olive oil and olive pomace oil. *European Food Research and Technology*, 242: 805-813.
- Panapanaan, V., Helin, T., Kujanpää, M., Soukka R., Heinimö, J., Linnanen L. 2009.** Sustainability of Palm Oil Production and Opportunities for Finnish Technology and Know-How Transfer. Lappeenranta University of Technology, Faculty of Technology, Research Report 1, Finland, 116 p.  
[https://www.researchgate.net/publication/267855599\\_Sustainability\\_of\\_Palm\\_oil\\_Production\\_and\\_Opportunities\\_for\\_Finnish\\_Technology\\_and\\_Know-how\\_Transfer-](https://www.researchgate.net/publication/267855599_Sustainability_of_Palm_oil_Production_and_Opportunities_for_Finnish_Technology_and_Know-how_Transfer-) (Erişim tarihi: 14.08.2019)
- Pande, G., Akoh, C.C., Lai, O.M. 2012.** Food Uses of Palm Oil and Its Components: Palm Oil Production, Processing, Characterization, and Uses, Ed: Lai, O.M., Tan, C.P., Akoh, C.C., AOCS Press, Urbana, USA, pp: 561-587.
- Paterson, R.R.M., Lima, N. 2018.** Climate change affecting oil agronomy, and oil palm cultivation increasing climate change, require amelioration. *Ecology and Evolution*, 8: 452-461.
- Petrauskaite, V., de Greyt, W., Kellens, M.J. 2000.** Physical refining of coconut oil: Effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(6): 581-586.
- Poku, K. 2002.** Small Scale Palm Oil Processing in Africa. FAO Agricultural Science Bulletin, Rome, Italy, 148 pp.
- Pudel, F., Benecke, P., Fehling, P., Freudenstein, A., Matthaus, B., Schwaf, A. 2011.** On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3): 368-373.
- Pudel, F., Benecke, P., Vosmann, K., Matthäus, B. 2016.** 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118: 396-405.
- Rahn, A.K.K., Yaylayan, V.A. 2011.** What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? *European Journal of Science and Technology*, 113: 323-329.
- Ramli, A., Roslan, A., Ayatollah, K. 2007.** Impact of palm oil-based biodiesel demand on palm oil price. *Oil Palm Industry Economic Journal*. 7(2): 19-27.
- Ramli, M.R., Siew, W.L., Ibrahim, N.A., Hussein, R., Kuntom, A., Abd Razak, R.A., Nesaretnam, K. 2011.** Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 88(11): 1-7.
- Ramli, M.R., Siew, W.L., Ibrahim, N.A., Kuntom, A., Razak, R.A.A. 2015.** Other factors to consider in the formation of chloropropanediol fatty esters in oil processes. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 32(6): 817-824.
- Rasiah, R., Shahrin, A. 2005.** Development of Palm Oil and Related Products in Malaysia and Indonesia, 54 p.  
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.498.8450&rep=rep1&type=pdf-> (Erişim Tarihi: 10.09.2019)
- Ratnayake, W.M.N., L'Abbe, M.R., Farnworth, S., Dumais, L., Gagnon, C., Lampi, B., Casey, V., Mohottalage, D., Rondeau, I., Underhill, L., Vigneault, M., Lillycrop, W., Meleta, M., Wong, L.Y., Ng, T., Gao, Y., Kwong, K., Chalouh, S., Pantazopoulos, P., Gunaratna, H., Rahardja, A., Blagden, R., Roscoe, V., Krakalovich, T., Neumann, G., Lombaert, G.A. 2009a.** Trans fatty acids: current contents in Canadian foods and estimated intake levels for the Canadian population. *Journal of AOAC International*, 92(5): 1258-1276.

- Ratnayake, W.M.N., L'Abbe, M.R., Mozaffarian, D. 2009b.** Nationwide product reformulations to reduce trans fatty acids in Canada: when trans fat goes out, what goes in? *European Journal of Clinical Nutrition*, 63(6): 808-811.
- Rognon, F., Wuidart, W. 1996.** Sources of the main fats and relevant monographs – Copra, palm kernel. In: *Oils and Fats Manual – A comprehensive treatise*. Eds. A. Karleskind, J.P. Wolff, Lavoisier, Tec. & Doc., Paris, France, pp: 196-205.
- Roccisano, D., Kumaratilake, J., Saniotis, A., Henneberg, M. 2016.** Dietary Fats and Oils: Some Evolutionary and Historical Perspectives Concerning Edible Lipids for Human Consumption. *Food and Nutrition Sciences*, 7: 689-702.
- Sadowska-Rociek, A., Cieşlik, E. 2015.** Assessment of 3-MCPD levels in coffee and coffee substitutes by simplified QuEChERS method. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 10(2): 117-122.
- Sakdasri, W., Sawangkeaw, R., Ngamprasertsith, S. 2017.** An entirely renewable biofuel production from used palm oil with supercritical ethanol at low molar ratio. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34(04): 1023-1034.
- 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- monochloro propanediol and glycidyl fatty acid esters in various food matrices. *Journal of Chromatography A*, 1466: 136-147.
- Sambanthamurthi, R., Sundram, K., Tan, Y. 2000.** Chemistry and biochemistry of palm oil. *Progress in Lipid Research*, 39(6): 507-558.
- Sampaio, K.A., Ceriani, R., Silva, S.M., Taham, T., Meirelles, A.J.A. 2011.** Steam deacidification of palm oil. *Food and Bioproducts Processing*, 89(C4): 383-390.
- Santos, M.F.G., Alves, R.E., Roca, M. 2015.** Carotenoid composition in oils obtained from palm fruits from the Brazilian Amazon. *Grasas y Aceites*, 66(3): e086.
- Sapey, E., Adusei-Fosu, K.D., Agyei-Dwarko, D., Okyere-Boateng, G. 2012.** Collection of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) germplasm in the Northern Regions of Ghana. *Asian Journal of Agricultural Sciences*, 4(5): 8-325.
- Sawada, S., Oberemm, A., Bührke, T., Meckert, C., Rozycki, C., Braeuning, A., Lampen, A. 2015.** Proteomic analysis of 3-MCPD and 3-MCPD dipalmitate toxicity in rat testis. *Food Chemistry and Toxicology*, 83: 84-92.
- Schilter B, Scholz G, Seefelder W. 2011.** Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food: Toxicological aspects. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113: 309313.
- Schwartz, H., Ollilainen, V., Piironen, V., Lampi, A.M. 2008.** Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21: 152-161.
- Seefelder, W., Varga, N., Studer, A., Williamson, G., Scanlan, F.P., Stadler, R.H. 2008.** Esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: Significance in the formation of 3-MCPD. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 25(4): 391-400.
- Sen, C.K., Khanna, S., Roy, S. 2007.** Tocotrienols in health and disease: the other half of the natural vitamin E family. *Molecular Aspects in Medicine*, 28(5): 692-728.
- Sen, C.K., Rink, C., Khanna, S. 2010.** Palm oil-derived natural vitamin E alpha-tocotrienol in brain health and diseases. *Journal of American College of Nutrition*, 29: 314S-323S.
- Seng, T.K. 1983.** *The Botany of Oil Palm*. Incorporated Society of Planters, New York, USA, 32 p.

- Seng, K.W.K., Shamsudin, M.N., Hameed, A.A.A. 2012.** The Economics of Malaysian Palm Oil Production, Marketing, and Utilization. In: Palm Oil Production, Processing, Characterization, and Uses, eds. Lai, O.M., Lo, S.K., Akoh C.C., pp: 211-233.
- Sevindirici, G., Özdikicierler, O., Yemişçioglu, F. 2016.** Rafine bitkisel yağlarda 3-MCPD ve GE riski: Yapısı, oluşum mekanizması, yasal düzenlemeleri ve azaltılma yöntemleri. *Gıda* 43 (5): 886-895
- Shen, L., Worrell, E., Patel, M. 2010.** Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*. 41: 25-40.
- Shimizu, H., Desrochers, M. 2012.** The health, environmental and economic benefits of palm oil. Institut Economique Molinari Economic Note: 4 pp. [https://www.institutmolinari.org/IMG/pdf/note0912\\_en.pdf](https://www.institutmolinari.org/IMG/pdf/note0912_en.pdf) (Erişim Tarihi: 01.09.2019)
- Shimizu, M., Moriwaki, J., Shiiba, D., Nohara, H., Kudo, N., Katsurafi, Y. 2012.** Elimination of glycidyl palmitate in diolein by treatment with activated bleaching earth. *Journal of Oleo Science*, 61(1): 23-28.
- Shimizu, M., Weitkamp, P., Vossman, K., Matthaus, B. 2013.** Temperature dependency when generating glycidyl and 3-MCPD esters from diplein. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 90: 1449-1454.
- Siew, W.L., Chong, C.L., Tan, Y.A. 1995.** Composition of the oil in palm kernel from *Elaeis guineensis*. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 72: 1587-1589.
- Silva, S.M., Sampaio, K.A., Ceriani, R., Verhe, R., Stevens, C., De Greyt, W., Neirelles, A.J.A. 2014.** Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. *LWT - Food Science and Technology*, 59(2): 1258-1264.
- Siri-Tarino, P.W., Sun, Q., Hu, F.B., Krauss, R.M. 2010.** Saturated fatty acids and risk of coronary heart disease: modulation by replacement nutrients. *Current Atherosclerosis Reports*, 12(6): 384-390.
- Šmidrkal, J., Tesarova, M., Hradkova, I., Bercikova, M., Adamcikova, A., Filip, V. 2016.** Mechanism of formation of 3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining. *Food Chemistry*, 211: 124-129.
- Soh, A.C., Mayes, S., Roberts, J.A. 2017.** Oil Palm Breeding: Genetics and Genomics. 1<sup>st</sup> edition, CRC Press, US, 446 p.
- Stadler, R.H. 2015.** Monochloropropane-1,2-diol esters (MCPDEs) and glycidyl esters (GEs): and update. *Current Opinion in Food Science*, 6: 12-18.
- Stender, S., Dyerberg, J., Hølmer, G., Ovesen, L., Sandström, B. 2001.** The importance of trans-fatty acids for health. *Ugeskrift for Laeger*, 163(17): 2349-2353.
- Strijowski, U., Heinz, V., Franke, K. 2011.** Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113: 387-392.
- Sue, T.T. 2009.** Pocketbook of Palm Oil Uses. Malaysian Palm Oil Board, Kuala Lumpur, Malaysia.
- Sun, J., Bai, S., Bai, W., Zou, F., Zhang, L., Su, Z. 2013.** Toxic mechanisms of 3-monochloropropane-1,2-diol on progesterone production in R2C rat leydig cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(41): 9955-9960.
- Sundram, K., Hornstra, G., Houwelingen, A.C.V., Kester, A.D.M. 1992.** Replacement of dietary fat with palm oil: effect on human serum lipids, lipoproteins and apolipoproteins. *British Journal of Nutrition*, 68: 677-692.
- Sundram, K., Sambanthamurthi, R., Tan, Y.A. 2003.** Palm fruit chemistry and nutrition. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 12(3): 355-362.
- Sutapa, M. Analava, M. 2009.** Health effects of palm oil. *Journal of Human Ecology*, 26(3): 197-203.

- Svejkovská, B., Novotný, O., Divinová, V., Réblová, Z., Doležal, M., Velišek, J. 2004.** Esters of 3-chloropropane-1,2-diol in foodstuffs. *Czech Journal of Food Sciences*, 22: 190-196.
- Svejkovská, B., Doležal, M., Velišek, J. 2006.** Formation and decomposition of 3-chloropropane-1,2-diol esters in models simulating processed foods. *Czech Journal of Food Sciences*, 24: 172-179.
- Tabee, E., Jägerstad, M., Dutta, P.C. 2009.** Frying quality characteristics of French fries prepared in refined olive oil and palm olein. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 86 (9): 885-893.
- Tai, H.P., Brunner, G. 2019.** Extraction of oil and minor compounds from oil palm fruit with supercritical carbon dioxide. *Processes*, 7: 1-10.
- Tan, C.P., Nehdi, I.A. 2012.** The Physicochemical Properties of Palm Oil and Its Components. In: Palm Oil Production, Processing, Characterization, and Uses, Eds. Lai, O.M., Tan, C.P., Akoh, C.C., AOCS Press, Urbana, USA, pp: 377-391.
- Tan, C.H., Ariffin, A.A., Ghazali, H.M., Tan, C.P., Kuntom, A., Choo, A.C. 2017.** Changes in oxidation indices and minor components of low free fatty acid and freshly extracted crude palm oils under two different storage conditions. *Journal of Food Science and Technology*, 54 (7): 1757-1764.
- Teegala, S.M., Willett, W.C., Mozaffarian, D. 2009.** Consumption and health effects of trans fatty acids: A review. *Journal of AOAC International*, 92(5):1250-1257.
- Timms, R.E. 2005.** Fractional crystallisation – the fat modification process for the 21<sup>st</sup> century. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(1): 48-57.
- Tiong, S.H., Saparin, N., Teh, H.F., Ng, T.L.M., Zain, M.Z.M., Neoh, B.K., Noor, A.M., Tan, C.P., Lai, O.M., Appleton, D.R. 2018.** Natural organochlorines as precursors of 3-monochloropropanediol esters in vegetable oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66: 999-1007.
- Tholstrup, T., Hjerpsted, J., Raff, M. 2011.** Palm olein increases plasma cholesterol moderately compared with olive oil in healthy individuals. *American Journal of Clinical Nutrition*, 94(6): 1426-1432.
- Tosun, M., 2003.** Bitkisel Sıvı Yağlar Sektör Araştırması. Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Yayınları, Genel Araştırmalar, GA/03-1-2, Ankara.
- Traitler, H., Dieffenbacher, A. 1985.** Palm oil and palm lernel oil in food products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62(2): 417-421.
- Transfeld, P., Scheinder, M. 1996.** Counter-current system cut bleaching costs. *Inform*, 7: 756-767.
- Turan, S., Solak, R., Keskin, Ş. 2018.** Gıdalarda monokloropropanediol esterlerinin oluşumu ve belirlenmesi. *Akademik Gıda*, 16(2): 210-217.
- Velišek, J., Calta, P., Crews, C., Hasnip, S., Doležal, M. 2003.** 3-Chloropropane-1,2-diol in models simulating processed foods: Precursors and agents causing its decomposition. *Czech Journal of Food Science*, 21: 153-161.
- Vicente, E., Ariseto, A.P., Furlani, R.P.Z., Monteiro, V., Gonçalves, L.M., Pereira, A.L.D., Toledo, M.C.F. 2015.** Levels of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in selected processed foods from the Brazilian market. *Food Research International*, 77: 310–314.
- Vincent, C.J., Shamsudin, R., Baharuddin, A.S. 2014.** Pre-treatment of oil palm fruits: a review. *Journal of Food Engineering*, 143: 123-131.
- Voon, P.T., Ng, T.K.W., Kar, M.L., Nesaretnam, K. 2011.** Diets high in palmitic acid (16:0), lauric and myristic acids (12:0 + 14:0), or oleic acid (18:1) do not alter postprandial or fasting plasma homocysteine and inflammatory markers in healthy Malaysian adults. *American Journal of Clinical Nutrition*, 94: 1451-1457.

- Wakabayashi, K., Kurata, Y., Harada, T., Tamaki, Y., Nishiyama, N., Kasamatsu, T. 2012.** Species differences in toxicokinetic parameters of glycidol after a single dose of glycidol or glycidol linoleate in rats and monkeys. *The Journal of Toxicological Sciences*, 37: 691-698.
- Waisundara, V.Y. 2018.** Multifaceted Perspectives of Palm Oil. In: Palm Oil, Ed. Waisundara, V.Y., Intechopen, London, UK, pp: 186-477.
- Watkins, C. 2009.** Chloroesters in foods: An emerging issue. <https://www.aocs.org/stay-informed/inform-magazine/featured-articles/chloroesters-in-foods-an-emerging-issue-april-2009-> (Erişim Tarihi: 29.08.2019)
- Weißhaar, R. 2008a.** 3-MCPD-Esters in edible fats and oils—a new and worldwide problem. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(8): 671-672.
- Weißhaar R. 2008b.** 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., Perz, R. 2010.** Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(2): 158-165.
- 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.
- Weiss, T.J. 1983.** Margarine: Food Oils and their Uses. 2<sup>nd</sup> edition, AVI Publishing Company, Westport, Connecticut, USA, pp: 187-203.
- WHO. 2011.** World Health Organization - World Health Statistics, Geneva, Switzerland. [https://www.who.int/whosis/whostat/WHS2011\\_addendum.pdf?ua=1](https://www.who.int/whosis/whostat/WHS2011_addendum.pdf?ua=1) (Erişim Tarihi: 01.09.2019)
- Wong, Y.H., Lai, O.M., Abas, F., Nyam, K.L., Nehdi, I.A., Muhamad, H., Tan, C.P. 2017a.** Factors impacting the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters during deep fat frying of chicken breast meat. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 94: 759-765.
- Wong, Y.H., Muhamad, H., Abas, F., Lai, O.M., Nyam, K.L., Tan, C.P. 2017b.** Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. *Food Chemistry*, 219: 126-130.
- Xu, X. 2016.** Mitigation of 3-monochloro-1,2-propanediol ester formation by radical scavengers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(29): 2-7.
- Yap, S.C., Choo, Y.M., Ooi, C.K., Ong, A.S.H., Goh, S.H. 1997.** Quantitative analysis of carotenes in the oil from different palm species. *Elaeis* 3: 309-378.
- Yee, K.F., Tan, K.T., Abdullah, A.Z., Lee, K.T. 2009.** Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability. *Applied Energy*. 86 (1):189-196.
- Yemişçiöğlü, F., Özdikicierler, O., Gümüşkesen, A. 2016.** Bitkisel yağ rafinasyonunda yeni bir yaklaşım minimal rafinasyon. *Akademik Gıda*, 14: 172-179.
- You, C.S., Parker, R.S., Swanson, J.E. 2002.** Bioavailability and vitamin A value of carotenes from red palm oil assessed by an extrinsic isotope reference method. *Asian Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 11(7): S438-442.
- Zahan, K.A., Kano, M. 2018.** Biodiesel production from palm oil, its by-products, and mill effluent: A review. *Energies* 11(8): 2132. <https://www.mdpi.com/1996-1073/11/8/2132/html> (Erişim Tarihi: 10.09.2019)
- Zelinková, Z., Doležal, M., Velišek, J. 2009.** Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in infant and baby foods. *European Food Research and Technology*, 228: 571-578.
- Zelinková, Z., Svejková, B., Velišek, J., Doležal, M., Zelinková, Z. 2006.** Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 23(12): 1290-1298.

- Zelinková, Z., Novotný, O., Schurek, J., Velišek, J., Hajslová, J., Doležal, M. 2008.** Occurrence of 3-MCPD fatty acid esters in human breast milk. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 25: 669-676.
- Zeven, A.C. 1964.** On the origin of the oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.). *Grana Palynologica*, 5(1): 121-123.
- Zhang, H., Jini P., Zhang, M., Cheong, L.Z., Hu, P., Zghao, Y., Yu, L., Wang, Y., Jiang, Y. 2013.** Free radical mediated formation of 3-monochloropropanediol (3-MCPD) fatty acid diesters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 2548-2555.
- Zhao, Y., Zhang, Y., Zhang, Z., Liu, J., Wang, Y., Gao, B., Niu, Y., Sun, X., Yu, L. 2016.** Formation of 3-MCPD fatty acid esters from monostearoyl glycerol and the thermal stability of 3-MCPD monoesters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64: 8918-8926
- Zhou, J., Faubion, J.M., Walker, C.E. 2011.** Evaluation of different types of fats for use in high-ratio layer cakes. *LWT - Food Science and Technology*, 44(8): 1802–1808.
- Zhou, H., Jin, Q., Wang, X., Xu, X. 2014.** Direct measurement of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in oils and fats by HPLC method. *Food Control*, 36(1): 111-118.
- Zulkurnain, M., Lai, O.M., Latip, R.A., Nehdi, I.A., Ling, T.C., Tan, C.P. 2012.** The effects of physical refining on the formation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in relation to palm oil minor components. *Food Chemistry*, 135: 799-805.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aslıhan ELMAS

Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa / 1991

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yılı)

Lise : Sami Evkuran Anadolu Lisesi (2005-2009)

Lisans : Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  
Gıda Mühendisliği Bölümü (2009-2013)

Çalıştığı Kurum ve Yıl : Emek Yağ Sanayii A.Ş. (2014-...)

İletişim (e-posta) : aslihan-elmas@hotmail.com

Yayımları :



BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Aslıhan ELMAS
Tez Adı	PALM YAĞINDA 3-MCPD VE GLİSİDOL ESTERLERİ OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ YA DA AZALTILMASI İÇİN UYGUN PROSES ŞARTLARININ BELİRLENMESİ
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Gıda Mühendisliği
Tez Türü	Yüksek Lisans Tezi
Tez Danışman(lar)ı	Doç. Dr. Arzu AKPINAR BAYİZİT
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 03.10.2019

İmza :

