

WYSTĘPOWANIE 3-MONOCHLOROPROPANO-1,2-DIOLU (3-MCPD) W PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH

OCCURRENCE OF 3-MONOCHLOROPROPANE-1,2-DIOL (3-MCPD) IN FOOD PRODUCTS

Halina Gawarska, Dorota Sawilska-Rautenstrauch, Andrzej Starski, Kazimierz Karłowski

Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, Warszawa

Słowa kluczowe: 3-monochloropropano-1,2-diol (3-MCPD), produkty spożywcze, chloropropanole i estry chloropropanoli, kancerogen

Key words: 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD), foodstuffs, chloropropanols and esters of chloropropanols, carcinogen

STRESZCZENIE

3-Monochloropropano-1,2-diol (3-MCPD) jest zanieczyszczeniem chemicznym zaliczanym do chloropropanoli. 3-MCPD w żywności może powstawać w wyniku procesu jej wytwarzania lub przechowywania. Po raz pierwszy obecność 3-MCPD stwierdzono w hydrolizatach białek roślinnych (HVP) produkowanych z użyciem kwasu solnego i w podwyższonej temperaturze. W badaniach na szczurach udowodniono działanie kancerogenne tego związku, jednakże nie potwierdzono działania genotoksycznego *in vivo*. Celem badań było oznaczenie zawartości 3-MCPD w produktach spożywczych pochodzących z obrotu i porównanie z dopuszczalnym limitem ustanowionym przepisami UE. Zbadano 99 próbek produktów spożywczych w tym: sosy sojowe, hydrolizat białka sojowego, cukier, zupy w proszku, kostki rosółowe, wyroby piekarskie, chipsy i tłuszcze jadalne. W 15% badanych próbek stwierdzono zawartość 3-MCPD poniżej 10 µg/kg; w 63% poziom 3-MCPD wynosił powyżej 10 µg/kg, w 22% badanych próbek produktów spożywczych nie stwierdzono występowania 3-MCPD. Oznaczenia wykonywano przy zastosowaniu chromatografu gazowego z detektorem mas (GC/MS).

ABSTRACT

3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) is a contaminant belongs to a group of chemicals called chloropropanols. 3-MCPD can be formed in foods as result of processing or storage condition. At the beginning 3-MCPD was identified as a contaminant of the acid-hydrolysed vegetable protein, which is produced using hydrochloric acid and high temperature. Studies have shown that 3-MCPD is carcinogenic for rats, however genotoxic adverse effect was not observed *in vivo*. The purpose of this studies was determination of 3-MCPD amounts in retail food products and comparison with the EC legislative limit. 99 samples of foodstuffs was tested: soya sauce, hydrolysed vegetable protein (HVP), sugar, instant soups, stock cubes, bakery products, chips and edible fats. 3-MCPD was detected at levels below 10 µg/kg in 15% of the tested samples, and above 10 µg/kg in 63%. 3-MCPD was not occurred in 22 % of the tested samples. The samples were analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)

WSTĘP

Hydrolizaty białek roślinnych i sosy sojowe służą do wzbogacenia smaku i zapachu środków spożywczych. Do produkcji hydrolizatów białek roślinnych używa się pszenicy, glutenu kukurydzianego, soi i mąki. Wszystkie wymienione składniki zawierają mono-, di- i triglicerydy oraz fosfolipidy estrów kwasów tłuszczowych. W procesie kwaśnej hydrolizy z glicerydów

oraz estrów chloropropanoli mogą powstawać wolne chloropropanole: 1,3-dichloro-2-propanol (1,3-DCP), 2,3-dichloro-1-propanol (2,3-DCP), 3-monochloropropano-1,2-diol (3-MCPD) [5, 12, 13].

Z danych piśmiennictwa wynika, że wysokie poziomy 3-MCPD stwierdzano w sosach sojowych, hydrolizatach białek roślinnych oraz w innych środkach spożywczych wytwarzanych bez zastosowania kwaśnej hydrolizy, takich jak: sery, ryby, mięso surowe i goto-

Adres do korespondencji: Halina Gawarska, Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, 00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24, tel. 022 54 21 383, fax: 022 54 21 225, e-mail: hgawarska@pzh.gov.pl

wane, a także w ciastach, tostach, pieczywie. Obecność 3-MCPD stwierdzono również w kielbasach, wędlinach, konserwach mięsnych i w produktach dojrzewających. Przypuszcza się, że zachodzi reakcja pomiędzy lipidami obecnymi w produkcie a jonami chlorkowymi pochodzącymi min. z wody i soli kuchennej. Długotrwałe przechowywanie, podsuszanie, niskie pH, utrata wody w dużym stopniu przyczyniają się do powstawania prekursorów 3-MCPD, a następnie wolnego 3-MCPD. Chloropropanole mogą również powstawać przy udziale enzymów np. lipazy - wydzielanej przez niektóre bakterie katalizujące reakcję hydrolizy lipidów. Również opakowania, z których może migrować epichlorohydryna uznawana za prekursor 3-MCPD, mogą przyczyniać się do zwiększenia zawartości 3-MCPD. Epichlorohydryna jest substancją wyjściową do produkcji żywic epoksydowych [3 - 6].

Sosy sojowe i hydrolizaty białek roślinnych (HVP) otrzymywane metodą kwaśnej hydrolizy na skalę przemysłową zostały dobrze przebadane w kierunku zanieczyszczenia 3-MCPD [12]. Przeprowadzone badania toksykologiczne udowodniły działanie kancerogenne tego związku, jednakże nie potwierdzono jego działania genotoksycznego *in vivo* [1, 2]. 3-MCPD w badaniach na szczurach powodował powstawanie guzów nerek u zwierząt obu płci, a u osobników męskich zaburzenia równowagi hormonalnej, powiększenie gruczołów sutkowych, guzy gruczołu napletkowego i bezpłodność. W 2001 roku dane toksykologiczne dla 3-MCPD zostały zweryfikowane przez Scientific Committee on Food [7, 9]. Ustalono najwyższe tolerowane dzienne pobranie (TDI) wynoszące 2 µg/kg masy ciała/dzień. Najwyższy dopuszczalny poziom 3-MCPD dla hydrolizowanego białka roślinnego lub sosu sojowego, ustanowiony w Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 1881/2006 [11], wynosi 20 µg/kg.

Celem badań było oznaczenie zawartości 3-MCPD w hydrolizatach białek roślinnych, sosach sojowych i wybranych produktach spożywczych pochodzących z obrotu oraz porównanie ich z dopuszczalnym limitem ustanowionym przepisami Unii Europejskiej.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki produktów spożywczych, których wyboru dokonywano na podstawie ich składu. W badanych próbkach zwracano uwagę na obecność hydrolizatu białka roślinnego, suszonego sosu sojowego, siodła, wyciągu z drożdży, skrobi modyfikowanej i substancji dodatkowych takich jak karmel, glutaminian sodu i kwas cytrynowy. Wszystkie produkty pochodziły z obrotu i pobrane były w latach 2007-2009. Łącznie analizie poddano 99 próbek produktów w tym: sosy sojowe (10), hydrolizat

białka sojowego (1), zupy w proszku i kostki rosółowe (16) oraz wyroby piekarskie (36), tłuszcze jadalne (22), chipsy (11) i cukier (3).

Próbki w postaci płynnej, proszku i pasty były analizowane bez wstępnego homogenizowania, natomiast kostki rosółowe doprowadzono do postaci płynnej przez rozdrobnienie i podgrzanie w temperaturze 45°C. Do próbek laboratoryjnych o masie 8 g (sosy sojowe), 5 g (kostki rosółowe i zupy) i 10 g (wyroby piekarskie) dodawano wzorzec wewnętrzny – deuterowany 3-MCPD (d_5 -3-MCPD), uzupełniano nasyconym roztworem chlorku sodu, a następnie przez 10 minut poddawano działaniu ultradźwięków. Całość mieszano ze stałą fazą nośną Extrelut®, przenoszono do kolumny chromatograficznej i ekstrahowano eterem dietylowym. Przesącz zateżano, a z proporcjonalnej części tworzone pochodną z N-heptafluorobutyryloimidazolem (HFBI). Próbki analizowano przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem typu spektrometr mas (GC/MS) [8]. Metodę uprzednio zwalidowano w Laboratorium Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego-Państwowego Zakładu Higieny. Parametry walidacji: granica wykrywalności (LOD) – 1,84 µg/kg; granica oznaczalności (LOQ) – 3,68 µg/kg, odzysk – 84% do 112 %, niepewność rozszerzona ($k=2$) – 10,3%.

WYNIKI I DYSKUSJA

Oznaczone zawartości 3-MCPD w 99 zbadanych próbkach produktów spożywczych podano w tabeli 1.

Najwyższe zawartości, przekraczające dopuszczalny poziom 3-MCPD wynoszący 20 µg/kg, stwierdzono w hydrolizacie białka sojowego (HVP) – 798,00 µg/kg i sosie ostrygowym – 167,40 µg/kg w pozostałych 9 próbkach sosów sojowych stwierdzono zawartość 3-MCPD w przedziale 2,70 - 18,30 µg/kg. Zawartość 3-MCPD powyżej 10 µg/kg stwierdzono w 5 z 16 badanych próbek zup w proszku i kostek rosółowych (22,10 - 62,70 µg/kg), w 11 z 13 próbek pieczywa białego, ciemnego i pełnoziarnistego (10,78 - 32,90 µg/kg), w 5 z 7 próbek słodkiego pieczywa śniadaniowego (13,27 - 34,00 µg/kg) i w 10 z 16 próbek sucharów i tostów (10,53 - 66,35 µg/kg). Obecność 3-MCPD stwierdzono w 9 z 22 badanych próbek tłuszczów jadalnych (1,55 - 100,86 µg/kg). W chrupkach kukurydzianych, chipsach ziemniaczanych i cukrze poziomy 3-MCPD wynosiły poniżej 10 µg/kg. W 22 z 99 badanych próbek produktów spożywczych nie stwierdzono występowania 3-MCPD.

Obecność suszonego sosu sojowego i hydrolizatu białka roślinnego w zupach w proszku i kostkach rosółowych nie miała znaczącego wpływu na zawartość 3-MCPD. Podwyższone poziomy 3-MCPD stwierdzono

Tabela 1. Zawartość 3-MCPD w środkach spożywczych ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
3-MCPD contents in food products ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Nazwa produktu	Liczba próbek*	Średnia	Mediana	Zakres
hydrolizat białka sojowego	1/1	798,00	-	-
sos ostrygowy	1/1	167,40	-	-
sosy sojowe	9/9	8,37	6,30	2,70 - 18,30
zupy w proszku	9/10	10,02	6,8	3,30 - 27,1
kostki rosółowe	5/6	25,92	22,10	3,80 - 62,70
pieczywo białe i ciemne	11/13	18,16	14,38	9,71 - 32,90
pieczywo słodkie	5/7	17,42	13,63	13,27 - 34,00
suchary i tosty	10/16	26,55	13,59	4,76 - 68,50
margaryny	4/10	22,41	18,79	2,84 - 49,21
masła	5/12	34,64	13,96	1,55 - 100,86
chrupki kukurydziane	5/5	6,65	7,88	2,84 - 8,35
chipsy ziemniaczane	5/6	7,42	8,56	4,71 - 9,51
cukier	2/3	0,92	0,92	0,81 - 1,03

* Liczba próbek, w których stwierdzono zawartość 3-MCPD / liczba zbadanych próbek

w zupach w proszku, kostkach rosółowych i pieczywie zawierającym w swoim składzie: ekstrakt z drożdży, skrobię modyfikowaną, maltodekstrynę. Przypuszcza się, że 3-MCPD tworzy się w produktach spożywczych i dodatkach do żywności w procesie technologicznym ich wytwarzania [5].

W latach 1999–2000 Central Science Laboratory na zlecenie Food Standards Agency (UK) zbadało zawartość 3-MCPD w produktach zbożowych, mleczarskich, mięsie i produktach mięsnych oraz rybach, piwie, herbacie i napojach, zupach i sosach. Ze 106 zbadanych próbek produktów zbożowych 49 zawierało 3-MCPD na poziomie od $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ do $134 \mu\text{g}/\text{kg}$, z 63 zbadanych próbek mięsa 26 zawierało ten związek w ilości powyżej $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ (maksymalnie $47 \mu\text{g}/\text{kg}$) oraz z 35 zbadanych próbek produktów mleczarskich 4 zawierały 3-MCPD powyżej $10 \mu\text{g}/\text{kg}$. Stwierdzono, że poziomy 3-MCPD w żywności były nieznacznie wyższe przed jej obróbką termiczną [3, 4].

Głównymi produktami spożywczymi przyczyniającymi się do pobrania 3-MCPD przez ludzi z diety są: sosy sojowe i produkty wytwarzane z udziałem sosu sojowego oraz hydrolizatów białek roślinnych [10]. Inne produkty spożywcze, takie jak pieczywo i kluski, spożywane w niektórych krajach w dużych ilościach, w znacznym stopniu mogą przyczyniać się do pobrania tej substancji. Istnieje zatem potrzeba oznaczania zawartości 3-MCPD w innych produktach spożywczych w celu oceny narażenia konsumenta i ustalenia najwyższych dopuszczalnych poziomów tego zanieczyszczenia. [11].

WNIOSKI

1. W 15% zbadanych próbek stwierdzono zawartość 3-MCPD poniżej $10 \mu\text{g}/\text{kg}$. W 63% poziom 3-MCPD był powyżej $10 \mu\text{g}/\text{kg}$. W 22% zbadanych próbek

produktów spożywczych nie stwierdzono występowania 3-MCPD.

2. Znaczne przekroczenie dopuszczalnej zawartości 3-MCPD ($20 \mu\text{g}/\text{kg}$) stwierdzono w hydrolizacie białka sojowego ($798 \mu\text{g}/\text{kg}$) i w sosie ostrygowym ($167,4 \mu\text{g}/\text{kg}$) oraz w zupach w proszku i kostkach rosółowych produkowanych bez udziału sosu sojowego lub hydrolizatu białka roślinnego ($22,10 - 62,70 \mu\text{g}/\text{kg}$).
3. Występowanie wysokich zawartości 3-MCPD w chlebie i innych produktach śniadaniowych ($10,00 - 32,90 \mu\text{g}/\text{kg}$) stanowiących podstawę codziennej diety ludzi wskazuje na potrzebę badania szerszej grupy artykułów zbożowych.
4. Uzyskane wyniki uzasadniają konieczność monitorowania zawartości 3-MCPD w środkach spożywczych.

PIŚMIENNICTWO

1. Committee Carcinogenicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment, 2000, Carcinogenicity of 3-monochloropropane 1,2-diol (3-MCPD) (<http://www.doh.gov.uk/mcpd2.htm>).
2. Committee Mutagenicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment, 2000, Mutagenicity of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) (<http://www.doh.gov.uk/mcpd1.htm>).
3. Crews C., Hought P., Brereton P., Harvey D., Macarthur R., Matthews W.: Survey of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in selected food groups, 1999-2000. Food Addit. Contam. 2002, 19, 22-27.
4. Hamlet C.G., Jayaratne S. M., Matthews W.: 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food ingredients from UK food producers ingredient suppliers. Food Addit. Contam. 2002, 19, 15-21.
5. Hamlet C.G., Sadd P. A., Crews C., Velisek J. and Baxter D. E.: Occurrence of 3-chloro-propane-1,2-diol

- (3-MCPD) and related compounds in foods: a review. *Food Addit. Contam.* 2002, 19, 7, 619-631.
6. Institute of Food Science and Technology. 3-MCPD in Foods. UK, Information Statement. February 2003.
 7. Opinion of the Scientific Committee on Food on 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) updating the SCF opinion of 1994 adopted on 30 May 2001. (http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out91_en.pdf)
 8. PN-EN 14573:2005. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie 3-monochloropropano-1,2-diolu metodą GC/MS.
 9. Reports of the Scientific Committee for Food (Thirty-sixth series), Opinion on 3-monochloropropane-1,2-diol 3-MCPD, 16 December 1994, 31-34. (http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/reports/scf_reports_36.pdf)
 10. Reports on tasks for scientific cooperation, Report of experts participating in Task 3.2.9, June 2004 „Collection and collation of data on levels of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and related substances in foodstuffs”. (http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/scoop_3-2-9_final_report_chloropropanols_en.pdf)
 11. Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE*, L 364/5 z 20.12.2006.
 12. *Svejkovska B., Novotny O., Divinova V., Reblova Z., Dolezal M., Velisek J.*: Esters of 3-chloropropane-1,2-diol in foodstuffs: *Czech J. Food Sci.* 2004, 22, 5, 190-196.
 13. *Velisek J., Kubelka V., Janicek G., Svobodova Z., Simicova Z.*: New chlorine - containing organic compounds in protein hydrolysates. *J. Agric. Food Chem.* 1980, 28, 1142-1144.
- Otrzymano: 18.03.2009
Zaakceptowano do druku: 09.07.2009