

Dr inż. Arkadiusz SZTERK

Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, SGGW w Warszawie

Mgr inż. Marek ROSZKO

Zakład Analizy Żywności, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno- Spożywczego w Warszawie

Dr hab. Bożena WASZKIEWICZ-ROBAK prof. SGGW

Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, SGGW w Warszawie

CHLOROWANE POCHODNE GLICEROLU I ICH ESTRY – NOWE ZAGROŻENIE W ŻYWNOSCI®

Chloropropanole to grupa chlorowcopochodnych alkoholi alifatycznych uważanych za chemiczne zanieczyszczenia żywności. Chloropropanole powstają w produktach żywnościowych w efekcie ich przetwarzania, a w szczególności przy zastosowaniu obróbki cieplnej. Chloropropanole to grupa kilku substancji chemicznych, jednakże tylko jeden z nich, tj. 3-monochloropropano-1,2-diol (3-MCPD) objęty jest regulacjami Komisji Europejskiej w zakresie maksymalnych poziomów zanieczyszczenia żywności.

Celem artykułu jest przedstawienie problematyki chloropropanoli jako zanieczyszczeń chemicznych, pokazanie obecnego stanu wiedzy odnośnie ich występowania w żywności, wpływu procesów technologicznych na powstawanie chloropropanoli oraz czynników decydujących o ich powstawaniu w trakcie procesów przetwórczych.

Słowa kluczowe: MCPD, DCP, chloropropanole, toksyny w żywności.

WPROWADZENIE

Przemysłowe procesy produkcji i przetwórstwa żywności wiążą się nierozłącznie nie tylko ze zmianami parametrów fizycznych produktu żywnościowego, ale również z możliwością występowania różnorodnych przemian chemicznych składników żywności. W wyniku zachodzących w produkcji żywnościowym procesów chemicznych istnieje możliwość powstawania różnego rodzaju związków na skutek rozpadu większych cząsteczek, jak również reakcji zachodzących pomiędzy poszczególnymi składnikami żywności. Substancje chemiczne powstające w wyniku wspomnianych procesów często korzystnie wpływają na cechy organoleptyczne gotowych produktów oraz na ich właściwości użytkowe. Często niestety zapomina się, iż procesy chemiczne zachodzące w produktach żywnościowych mogą prowadzić do powstawania substancji chemicznych, które będą oddziaływać negatywnie lub wręcz toksycznie na organizm człowieka. Substancje chemiczne o charakterze kontaminantów żywności, powstające na skutek jej przetwarzania, określane są angielskojęzycznym terminem *food born contaminants* [5]. Przykładem tego rodzaju związku jest między innymi akrylamid powstający w efekcie ogrzewania żywności (pieczenie, smażenie) zawierającej węglowodany (skrobię) oraz tłuszcz. W pewnym sensie do kontaminantów żywności powstających w efekcie przetwarzania zaliczyć można izomery trans kwasów tłuszczowych, które chociaż naturalnie spotykane w żywności mogą powstawać też w efekcie jej przetwarzania.

CHLOROPROPANOLE

Kontaminantami żywności powstającymi w efekcie jej przetwarzania są również chlorowane pochodne glicerolu (tzw. Chloropropanole) a także estry chlorowanego glicerolu oraz kwasów tłuszczowych. Chloropropanole to grupa

chlorowcopochodnych alkoholi alifatycznych powstających w żywności na skutek stosowanych procesów przetwórczych, a stanowiących zarazem niebezpieczne zanieczyszczenie chemiczne. Do najważniejszych chloropropanoli zalicza się cztery pochodne glicerolu tj. 3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) 2-chloropropan-2,3-diol (2-MCPD) oraz 1,3-dichloropropan-2-ol (1,3-DCP), 2,3-dichloropropan-1-ol (2,3-DCP) [2, 12, 13]. Najważniejszym i najlepiej poznanym chloropropanolem jest 3-MCPD i tylko ten związek objęty jest regulacjami Komisji Europejskiej w zakresie występowania w produktach żywnościowych [10, 12].

Chloropropanole zostały po raz pierwszy zidentyfikowane w hydrolizatach białek roślinnych wytwarzanych metodami kwasowej hydrolizy już w latach 70 dwudziestego wieku [17]. Preparaty hydrolizatów powszechnie wykorzystywane w gastronomii i przemyśle spożywczym produkowano w oparciu o kwasową hydrolizę białka roślinnego roztworem kwasu solnego. Proces ten zachodzi w temperaturze 100°C, co prowadzi do powstawania chloropropanoli. Prekursorami dla chloropropanoli w tego typu reakcjach są trójacyloglicerole oraz chlorowódor [3, 4]. W konsekwencji wysokie zawartości chloropropanoli stwierdzano między innymi w sosach sojowych wytwarzanych w oparciu o technologię kwasowej hydrolizy [7]. Istotnych ilości chloropropanoli nie stwierdza się natomiast w hydrolizatach wytwarzanych metodami hydrolizy katalizowanej enzymatycznie, co pozwoliło w znacznym stopniu wyeliminować problem występowania chloropropanoli w tego rodzaju produktach.

POWSTAWANIE CHLOROPROPANOLI

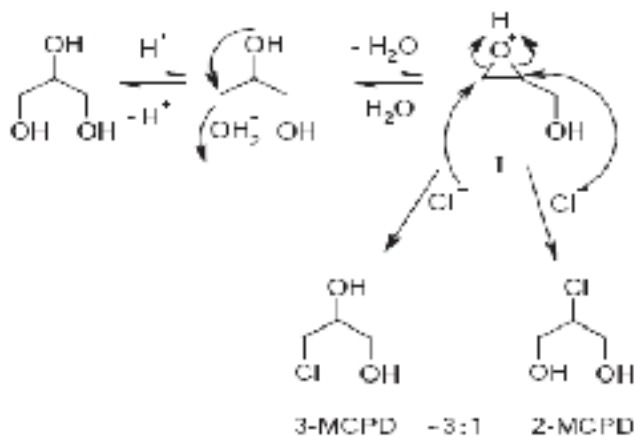
Chloropropanole mogą powstawać w produkcji żywnościowym w efekcie trzech procesów, tj. kwasowej hydrolizy, obróbki cieplnej, a także mogą być uwalniane z zestryfikowanych form połączonych z kwasami tłuszczowymi [1]. W przypadku procesu kwasowej hydrolizy chloropropanole powstają w efekcie procesu substytucji nukleofilowej grupy acylowej przez atom chlorowca (pochodzący z chlorowodoru)

aktywowany przez sąsiadującą grupę estrową cząsteczki triacyloglicerolu. Wolne chloropropanole uwalniane są następnie w efekcie działania silnych warunków hydrolytycznych w mieszaninie reakcyjnej. Prekursorami chloropropanoli są przede wszystkim triacyloglicerole, w mniejszym stopniu glicerol czy fosfolipidy [4, 8].

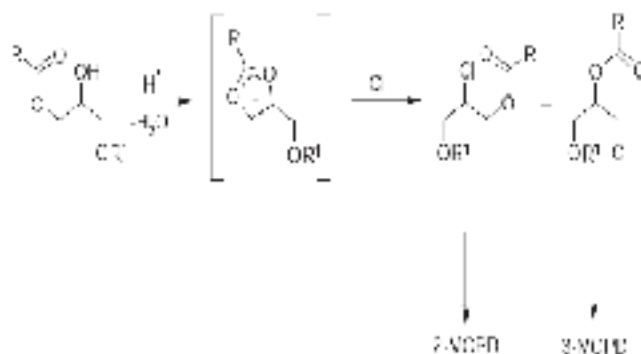
Chloropropanole mogą powstawać również w żywności bez udziału chlorowodoru, w wyniku reakcji tłuszczu z chlorem sodu obecnym w produkcie podczas obróbki termicznej. Uwalniane w wyniku hydrolyzy trójacylogliceroli wolny glicerol może reagować z chlorkami zawartymi w produkcie z wytworzeniem chloropropanolu. Prekursorami chloropropanoli mogą być również triacyloglicerole, fosfolipidy. Efektywność tej reakcji w bardzo dużym stopniu uwarunkowana jest warunkami w jakich prowadzony jest proces technologiczny. Decydujący wpływ wywiera tutaj temperatura. Badania modelowe pokazują gwałtowny wzrost szybkości syntezy chloropropanoli w warunkach procesów prowadzonych w temperaturach powyżej 160°C [2, 13]. Szybkość syntezy chloropropanoli jest również istotnie modyfikowana wilgotnością produktu (optymalna zawartość wody w zakresie 15-30%) oraz pH środowiska. Większość chloropropanoli wykazuje niską stabilność przy odczynie środowiska o wartościach pH > 6 [9, 13].

Wolne chloropropanole mogą powstawać w efekcie hydrolyzy estrów chloropropanoli i kwasów tłuszczowych, które również powstają w produktach żywnościowych. Ważny podkreślenia jest fakt, że stężenia w jakich chloropropanole zestyfikowane występują w produktach żywnościowych są wielokrotnie wyższe aniżeli chloropropanole występujące w postaci niezestyfikowanej (w przeliczeniu na wolne chloropropanole) [1, 13, 15].

Chloropropanole zestyfikowane powstają głównie w warunkach niskiej aktywności wodnej środowiska, wysokiej zawartości chlorku sodowego, pod wpływem długotrwałego przechowywania czy działania wysokiej temperatury [1]. Wolne chloropropanole mogą być uwalniane z form zestyfikowanych zarówno do produktu spożywczego jak i bezpośrednio in vivo w organizmach żywych pod wpływem działania enzymów o charakterze lipolitycznym [1]. Głównym prekursorem chloropropanoli jest glicerol, ale w modelowych badaniach stwierdzono, że chloropropanole mogą powstawać również z innych związków np. acylogliceroli, fosfolipidów czy lecytyny [16].



Rys. 1. Mechanizm tworzenia chloropropanoli z glicerolu [14].



Rys. 2. Mechanizm tworzenia chloropropanoli z mono- i diacyloglicerydów [14].

Mechanizm tworzenia chloropropanoli z glicerolu oraz fosfolipidów przedstawiono na rysunkach 1 i 2. W przypadku produktów o większej zawartości wody lecytyna stanowi ważniejszy prekursor chloropropanoli aniżeli glicerol [13]. Znaczne ilości 3-MCPD stwierdzono również w substancjach wykorzystywanych jako dodatki do żywności np. emulgatorach zbudowanych z pochodnych acylogliceroli [13]. Stwierdzono, iż stosunek stężeń czterech najważniejszych chloropropanoli w produktach typu hydrolizaty białkowe wynosi 1000:100:10:1, odpowiednio dla 3-MCPD, 2-MCPD, 1,3-DCP, 2,3-DCP [13]. W konsekwencji grupami produktów spożywczych, w których chloropropanole spotykane są w największych ilościach są między innymi produkty piekarnicze, słód jęczmienny w szczególności słody palone, kawa, sery (głównie sery topione), żywność poddawana procesowi wędzenia. Warto podkreślić, iż mechanizm formowania chloropropanoli w przypadku produktów wędzonych jest inny niż w pozostałych przypadkach. Tradycyjne metody wędzenia wiążą się ze spalaniem drewna i rozkładem pirolitycznym celulozy, który prowadzi do powstawania hydroksyacetonu będącego prekursorem chloropropanoli. Wykazano również, że dodatek węgla sodu do komory spalania pozwala w znacznym stopniu ograniczać możliwość powstawania chloropropanoli [11]. W przypadku produktów piekarniczych na zawartość chloropropanoli wpływa proces fermentacji ciasta poprzedzający wypiek ze względu na możliwość tworzenia wolnego glicerolu w procesach fermentacyjnych prowadzonych przez drożdże piekarnicze [14]. W konsekwencji dodatek cukrów do produktów piekarniczych promujący procesy fermentacyjne wpływa dodatnio na zawartość chloropropanoli w gotowym wyrobie.

WYSTĘPOWANIE CHLOROPROPANOLI

Chloropropanole, a przede wszystkim ich estry znajdują się w wyrobach mięsnych, przede wszystkim wędlinach dojrzewających. Mechanizm tworzenia chloropropanoli w tego rodzaju wyrobach nie jest do końca poznany, rozważa się również możliwość występowania migracji epichlorohydryny stanowiącej prekursor chloropropanoli z żywic stosowanych do produkcji otoczek na wędliny do samego produktu [1], co prowadzi w konsekwencji do powstawania chloropropanoli.

Warto podkreślić, iż na możliwość i szybkość powstawania chloropropanoli w produktach żywnościowych mają również wpływ dodatki funkcjonalne stosowane w produkcji żywności. W badaniach modelowych stwierdzano przykładowo istotny wpływ emulgatorów na szybkość tworzenia

chloropropanoli [1]. Obecność chloropropanoli stwierdzana jest również w samych dodatkach do żywności, między innymi emulgatorach opartych o acyloglicerole [13]. Chloropropanole w formie zestryfikowanej stwierdza się w olejach i tłuszczach roślinnych, a przede wszystkim olejach rafinowanych [18]. Badania modelowe przeprowadzone nad kinetyką tworzenia chloropropanoli i ich estrów w olejach pozwoliły na stwierdzenie, iż procesem odpowiedzialnym za tworzenie chloropropanoli w olejach jest proces rafinacji, a dokładnie proces dezodoryzacji. Stwierdzono również, iż na tworzenie chloropropanoli wpływa przede wszystkim temperatura w jakiej prowadzony jest proces dezodoryzacji. Temperatury powyżej 180°C powodowały radykalny wzrost szybkości procesu tworzenia chloropropanoli, głównie w formie zestryfikowanej [6]. Przykładowe dane dotyczące zawartości 3-MCPD w formie wolnej i zestryfikowanej w różnych grupach produktów spożywczych przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykładowe zawartości 3-MCPD w formie wolnej i związanej oznaczane w różnych grupach produktów

Produkt	Wolny 3-MCPD	Związany 3-MCPD	Związany + wolny 3-MCPD	Źródło
	[mg kg ⁻¹]			
Salami	0,00-0,2	0,88-6,08	-	[13]
Ser typu feta	0,82	1,01	-	
Ser parmezan	0	1,28	-	
Pączki	0	4,21	-	
Palony słód jęczmienny	0,028	36,51	-	
Słone krakersy	0,011	12,52	-	
Chipsy ziemniaczane	0	6,59	-	
Biały chleb	0,008-0,013	-	-	[3]
Olej rzepakowy rafinowany	-	-	0,51	[8]
Olej słonecznikowy rafinowany	-	-	0,37	
Olej rzepakowy tłoczony na zimno	-	-	0,03-0,04	
Masło	-	-	< 0,02	

PODSUMOWANIE

Reasumując – w świetle powyższych doniesień wydaje się, iż przemysł spożywczy staje przed nowym wyzwaniem jakim jest ograniczenie występowania chloropropanoli w żywności. Pomimo, iż nie jest to zapewne problem nowy, gdyż towarzyszy ludzkości od chwili rozpoczęcia przetwarzania żywności, to dopiero od niedawna zaczęto dostrzegać zagrożenia związane z tym zjawiskiem. Ograniczanie występowania chloropropanoli w żywności nie jest procesem prostym.

Wiąże się to ze zmianami i przeprojektowywaniem całych procesów technologicznych w celu eliminacji czynników wpływających na możliwość powstawania chloropropanoli, lub przynajmniej istotnego ograniczenia ich wpływu. Ograniczanie ilości chloropropanoli w żywności wiąże się z takimi zmianami w procesach produkcyjnych, które prowadzą do podnoszenia wartości pH produktów, zmniejszania dodatku chlorku sodu, cukru, redukcji maksymalnych temperatur do jakich produkt podgrzewany jest w trakcie procesów produkcyjnych. Również unikanie kombinacji czynników takich jak niska aktywność wodna i wysoka temperatura w istotny sposób może ograniczyć możliwość tworzenia estrów kwasów tłuszczowych i chlorowanych propanoli. Nie bez znaczenia wydaje się również dokładne kontrolowanie dodatków stosowanych w produkcji żywności na zawartość chlorowanych propanoli oraz ich estrów, ograniczanie wykorzystania dodatków bazujących na triacyloglicerolach oraz ścisła kontrola materiałów opakowaniowych stosowanych w produkcji żywności, które mogą również stanowić źródło prekursorów do syntezy chloropropanoli [1, 13].

3-MCPD jak i 1,3-DCP uznawane są za genotoksyczne kancerogeny. Rozporządzenie 466 z 2001 roku Komisji Europejskiej ustala maksymalny poziom skażenia hydrolizatów białek roślinnych (Hydrolysed Vegetable Protein) oraz sosów sojowych na 0,02 mg/kg produktu [6]. Zawartość chloropropanoli w innych grupach produktów nie jest objęta w Unii Europejskiej regulacją. Nie ma również jakichkolwiek regulacji dotyczących występowania estrów chloropropanoli w żywności. Komitet Naukowy do spraw Żywności Komisji Europejskiej, w oparciu o szacunkowe dane z badań dotyczących toksyczności chloropropanoli ustalił tolerowane dzienne pobranie (TDI – Tolerable Daily Intake) dla chloropropanoli na poziomie 2 µg/kg masy ciała [12].

LITERATURA

- [1] BAER I., CALLE DE LA B., TAYLOR P. 2009. 3-MCPD in food other than soy sauce or hydrolysed vegetable protein (HVP). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396, (1), 443-456.
- [2] CALTA P., VELISEK J., DOLEZAL M., HASNIP S., CREWS C., REBLOVA Z. 2004. Formation of 3-chloropropane-1,2-diol in systems simulating processed foods. *European Food Research and Technology*, 218, (6), 501-506.
- [3] CHUNG S.W.C., KWONG K.P., YAU J.C.W., WONG A.M.C., XIAOY. 2008. Chloropropanols levels in foodstuffs marketed in Hong Kong. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, (7), 569-573.
- [4] COLLIER P.D., CROMIE D.D.O., DAVIES A.P. 1991. Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68, (10), 785-790.
- [5] COMMISSION REGULATION (EC) No 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
- [6] FRANKE K., STRIJOWSKI U., FLECK G., PUDEL F. 2009. Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1, 2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil. *LWT - Food Science and Technology*, 42, (10), 1751-1754.

- [7] **HABER T., OBIEDZIŃSKI M.W., ROSZKO M. 2008.** *Trucizna z sosu sojowego. Bezpieczeństwo i Higiena Żywności*, 12, (65), 24-28.
- [8] **HAMLET C.G., SADD P.A., CREWS C., VELISEK J., BAXTER D.E. 2002.** *Occurrence of 3-chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) and related compounds in foods: a review.* *Food Additives and Contaminants*, 19, (7), 619-631.
- [9] **HAMLET C.G., SADD P.A., GRAY D.A. 2003.** *Influence of composition, moisture, pH and temperature on the formation and decay kinetics of monochloropropanediols in wheat flour dough.* *European Food Research and Technology*, 216, (2), 122-128.
- [10] **JOINT FAO/WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME,** *discussion paper on chloropropanols derived from the manufacture of acid-hvp and the heat processing of foods, codex committee on contaminants in foods first session.* Beijing, China, 16-20 April 2007.
- [11] **KUNTZER J., WEISSHAAR R. 2006.** *The smoking process: a potent source of 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in meat products.* *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 102, (9), 397-400.
- [12] **OPINION OF THE SCIENTIFIC COMMITTEE ON FOOD on 3-monochloropropane-1,2-diol updating the SCF opinion of 1994,** adopted on 30 may 2001.
- [13] **REECE P., CREWS C., HASNIP S., HAMLET C., SADD P., BAXTER D., SLAIDING I., MULLER R., VELIŠEK J., DOLEZA M. OCTOBER 2005.** *The origin and formation of 3-MCPD in foods and food ingredients.* FSA Project: C03017,18,19. Central Science Laboratory, Sand Hutton York.
- [14] **STANDLER R.H., LINEBACK D.R. 2009.** *Process-induced food toxicants. Ocurrence, Formation, Mitigation and Health Risk.* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [15] **SVEJKOVSKA J., NOVOTNY O., DIVINOVA V., REBLOVA Z., DOLEZAL M., VELISEK J. 2004.** *Esters of 3-chloropropane-1,2-diol in foodstuffs.* *Czech Journal of Food Science*, 22, (5), 190-196.
- [16] **VELISEK J., CALTA P., CREWS C., HASNIP S., DOLEZAL M. 2003.** *3-Chloropropane-1,2-diol in models simulating processed foods: Precursors and agents causing its decomposition.* *Czech Journal of Food Science*, (5), 21, 153-161.
- [17] **VELISEK J., DAVIDEK J., HAJŠLOVA J., KUBELKA J., JANICEK G., MANKOVA G. 1978.** *Chlorohydrins in protein hydrolysates.* *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung A.*, 167, (4), 241-244.
- [18] **WEIBHAAR RUDGIER. 2008.** *Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide.* *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, (2), 183-186.

CHLORINATED GLYCEROL DERIVATIVES AND THEIR ESTERS, NEW DANGER IN FOODS

SUMMARY

Chloropropanols are a group of chlorinated alifatic alcohols regarded as chemical food contaminants. Chloropropanols originate as a consequence of food procesing, particuralry when heat-treatment is used. Term of chloropropanol covers several chemical compounds, however only one compound - 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) is put under European Commision regulations of maximum residue levels in foodstuffs. The scope of this review was to introduce the issue of chloropropanols as chemical contaminants, describe the actual state of knowledge in the range of occurence of chloropropanoles in food products, show the influence of technological processes on the chloropropanols formation and the factors deciding on the formation of chloropropanoles during food processing.

Key words: MCPD, DCP, chloropropanols, food born toxicants.