



*A kép illusztráció / Picture is for illustration only
Fotó/Photo: Shutterstock*

Klórpropanolok és glicidol-észterek előfordulása élelmiszerekben – Irodalmi áttekintés

Kulcsszavak: MCPD, finomított olajok, glicidol-észterek, klórpropanolok, genotoxicitás

1. Összefoglalás

A klórpropanolok és a glicidol az élelmiszergyártás során kialakuló szennyezőanyagok. Mivel keletkezési körülményeik hasonlóak, a vonatkozó szakirodalomban együtt szokták említeni őket, mint klórpropanolok és kapcsolódó anyagok. A klórpropanolok jelenlétére először savasan-hidrolizált növényi fehérjékkel kapcsolatban figyeltek fel, azonban más élelmiszerekben is előfordulnak. Kimutatták már sült burgonyában, étolajokban, de emellett előfordul sült- és főtt húsokban, snack-ekben, kekszekben, és szinte minden zsiradékot tartalmazó hőkezelt termékben.

Az eddigi toxikológiai eredmények alapján az Egészségügyi Világszervezet Nemzetközi Rákkutató Ügynöksége (IARC – International Agency for Research on Cancer) a szabad glicidolt a valószínűleg humán rákkeltő (2A) kategóriába sorolta, valamint genotoxikusnak minősítette; a szabad 3-MCPD-t (3-klór-1,2-propándiol) a feltehetően humán rákkeltő (2B) kategóriába sorolta. Az Európai Unióban szabályozás jelenleg csak a szabad 3-MCPD mennyiségére vonatkozóan a szójaszószkra és savasan hidrolizált növényi fehérjékre létezik (EC 1881/2006), de sok irodalmi forrás foglalkozik e vegyületek más élelmiszerekből való vizsgálatával.

A klórpropanolok zsírsavészterei a gliceridek (zsírok, olajok) és valamilyen klórtartalmú vegyület – akár szerves, akár szervetlen – magas hőmérsékleten zajló reakciójában keletkeznek. A glicidol-észterek szintén magas hőmérsékleten alakulnak ki, keletkezésükhöz diglicerideknek vagy monoglicerideknek kell jelen lenniük. A fenti átalakulási termékek zsírokban és növényi olajokban való képződése, illetve azok mennyiségének csökkentése a jelenlegi kutatások fontos területét képezi.

Dolgozatomban a klórpropanolokkal és glicidollal kapcsolatban azokat a szakirodalmi eredményeket szeretném bemutatni, amelyek az élelmiszerekben való előfordulásukkal foglalkozik, különös tekintettel az étolajokra.

2. Bevezetés

A klórpropanolok glicerinből származtatható vegyületek, amelyekben egy vagy két hidroxil-csoportot klóratom helyettesít (**1-3. ábra**). Glicerin és klór reakciójában keletkezhetnek savas körülmények között [41]. Legfontosabb képviselői a 3-klór-1,2-propándiol (3-MCPD), a 2-klór-1,3-propándiol (2-MCPD), vala-

mint a két klóratomot tartalmazó 1,3-diklór-2-propanol (DCP). Szabad diol formában vagy zsírsavészter formában is előfordulhatnak [91]. A 3-MCPD észterek hasonló fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az acilglicerinek, szobahőmérsékleten általában szilárd halmazállapotúak, olvadáspontjuk a kapcsolódó zsírsavak szénatom számától függ [45].

¹ MSc hallgató, Szent István Egyetem Élelmiszertudományi Kar
Élelmiszerbiztonsági- és minőségi mérnök MSc

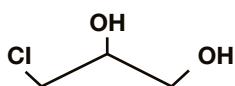
A klórpropanolok élelmiszerekben való jelenlétét elsősorban szójaszószókkal és savasan hidrolizált növényi fehérjékkel (acid-hydrolyzed vegetable protein, AHP) kapcsolatban kezdték kutatni [93]. Az AHP-t magas hőmérsékleten savas hidrolízissel állítják elő. A klórpropanolok észterei nem a fehérjéből, hanem az alapanyag-fehérjében lévő maradék zsírokból keletkeznek sósavval való reakció során. Az AHP-t alapvetően nem-fermentált szójaszószokhoz használják, az íz javítása érdekében azonban fermentált szószokhoz is adagolhatják. Az Európai Bizottság Élelmiszertudományi Bizottsága (SCF - Scientific Committee on Food) már 1997-ben megállapította, hogy a 10 mg/kg-nál nagyobb 3-MCPD tartalmú AHP nem elfogadható. A Bizottság azt is javasolta, hogy ezekben a termékekben a gyártók kíséreljék meg kontrollálni a vegyület mennyiségét, valamint lehetőség szerint úgy alakítsák ki a technológiát, hogy a termékben ne jelenjenek meg a klórpropanolok [80]. Az amerikai Élelmiszerbiztonsági Hivatal (FDA – Food and Drug Administration) véleménye szerint az 1 mg/kg 3-MCPD-nél nagyobb mennyiséget tartalmazó szójaszószok, savasan hidrolizált növényi fehérjék nem biztonságosan alkalmazható élelmiszer-adalékok, és nem kaphatnak GRAS (Generally Recognized As Safe) státuszt [37]. 2001-ben az SCF a 3-MCPD-re vonatkozóan a tolerálható napi beviteli mennyiséget (Tolerable Daily Intake – TDI) is megállapította, 2 µg/ttkg/nap értékkel [81]. Ezt követően 2002-ben a JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) ideiglenes maximálisan elfogadható napi beviteli értéket (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake – PMTDI) adott meg a 3-MCPD-re, amely szintén 2 µg/ttkg/nap, és ezt az értéket 2007-ben is megtartotta [56], [57]. Az EFSA (European Food Safety Authority) 2016-ban tolerálható napi bevitelt 0,8 µg/ttkg/nap értékre csökkentette [32].

A glicidol hasonló körülmények között keletkezik, ezért általában a klórpropanolokkal együtt említik a szakirodalomban. A glicidol két funkciós csoportot tartalmaz, egy alkoholos hidroxilcsoportot és egy epoxicsoprotot (4. ábra). Átlátszó, szobahőmérsékleten kissé viszkózus folyadék, amely bármilyen összetételben elegyedik vízzel, és oldható a legtöbb poláros oldószerben [32], [64]. Szintén szabad, vagy zsírsavval alkotott észter formában fordul elő. A glicidol-észterek kialakulása mono- és digliceridekből történhet magas hőmérsékleten, a trigliceridekből közvetlenül nem képződnek [26]. Több tanulmány is pozitív korrelációról számol be az olaj diglicerid-tartalma és a dezodorálás során keletkező glicidol-észterek mennyisége között [22], [49] [96].

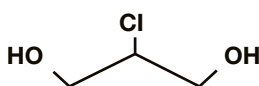
3. Analitikai lehetőségek

Amikor a klórpropanolok és a glicidol mennyiségéről beszélünk, fontos pontosan definiálni, hogy milyen kémiai kötésben szeretnénk meghatározni a vegyületek koncentrációját. Az észterkötésben lévő vegyületek mennyiségi meghatározásánál használt módszereket alapvetően két csoportra oszthatjuk: az indirekt vizsgálat során az összes észterekből felszabadult vegyületet mutatjuk ki, míg a direkt módszereknél a különböző zsírsavakkal alkotott észtereket detektáljuk [34]. Tekintettel arra, hogy a 3-MCPD-, a 2-MCPD- és a DCP-, valamint a glicidol-észterek nagy molekulatömegű vegyületek, direkt kimutásukra folyadék kromatográfia alkalmazható [11], [12], [21], [26], [30], [43]. A direkt módszerek jelenleg rutin minőségellenőrzésre nem alkalmasak, nem felhasználóbarát eljárások, többféle standardot igényelnek. Egyéb módszerek alkalmazásával is kísérleteznek, például gépermeációs extrakcióval kombinált LC-MS-sel [29], SFC-QqQMS-sel [48], ¹H NMR spektroszkópiával [88].

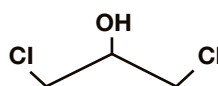
Indirekt meghatározásukhoz, azaz az észterekből felszabadított 3-MCPD, 2-MCPD, DCP és glicidol méréséhez a mintát általában származékképzéssel készítik elő, hogy a gázkromatográfiás vizsgálathoz illékony MCPD-, DCP- és glicidol származékot képezzenek. Az észterkötések felszabadítása többféle módon is történhet. Alkalmazhatnak kénsavval savas átészterezést [28], [50], [107], lúgos átészterezést [50], [62] vagy enzimés átészterezést [72]. A minta-előkészítés során a hidrolízis az egyik legkritikusabb lépés, ugyanis a glicidol-észterek lúgos körülmények között képesek 3-MCPD-vé átalakulni [60]. A leggyakoribb származékképzők közé tartozik a 3-MCPD és glicidol esetén fenilbórsav/PBA [28], [97], [107], és a hepta-fluoro-vajsav imidazol/HFBI [46]. A DCP esetén szintén HFBI-t [92], hepta-fluoro-vajsav anhidridet/HFBA [2], valamint N,O-bisz(trimetilszilil)-trifluoracetamidot/BSTFA [16] alkalmazhatnak. Létezik azonban olyan módszer is, amelyben a klórpropanolokat származékképzés nélkül is ki tudták mutatni GC-MS segítségével [102]. Ermacora & Hrcirík [34] szerint az indirekt meghatározáshoz növényolajok esetén a három legelfogadottabb módszer Ermacora & Hrcirík [33] kombinált módszere, a DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft) eljárása [27], valamint az SGS „3 in 1” módszer [62], [63], melyeket hivatalos módszerként is elfogadott az AOCS (American Oil Chemists' Society) [3], [4], [5].



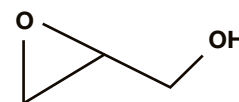
1. ábra. 3-MCPD
Figure 1. 3-MCPD



2. ábra. 2-MCPD
Figure 2. 2-MCPD



3. ábra. DCP
Figure 3. DCP



4. ábra. Glicidol
Figure 4. Glycidol

4. Toxikológiai vonatkozások

Az IARC 2A kategóriába sorolta a szabad glicidolt, mivel a vegyület valószínűleg humán rákkeltő és genotoxikus [51]. Ezzel szemben a glicidol-észterek toxicitása kicsi az eddigi toxikológiai eredmények szerint, valójában a hidrolizált, szabad glicidol jelenti az élelmiszerbiztonsági veszélyt [82]. Rágcsálókön – egereken (B6C3F₁) és patkányokon (F344) – végzett 2 éves kísérletekben a glicidol több szervben is tumort okozott, például a májban, előgyomorban, emlőmirigyekben, pajzsmirigyben, tüdőben [54], [55]. A glicidol-észterekből azonban az emésztés során a glicidol nagy része felszabadul, ezért a glicidol-észtereket tartalmazó élelmiszerek glicidol-forrásnak tekinthetők. Statikus emésztőrendszeri modellben lipáz jelenlétében 4,8-as pH mellett gyors hidrolízis játszódott le Frank és munkatársai tanulmányában [38], míg 1,7-es pH-nál a lipáz gátlását figyelték meg. Lipáz nélkül a 2 órás időtartam alatt az észterek stabilnak mutatkoztak. Dinamikus modellben lezajló folyamatok alapján arra következtettek, hogy a bélrendszer lipázai gyorsan bontják az észtereket [38]. *In vivo*, patkányokon végzett vizsgálatok alapján a glicidol-észterek hidrolízise szinte teljesen egészében végbemegy az emésztés során [6].

A Nemzetközi Rákkutató Ügynökség a toxikológiai adatok alapján a szabad 3-MCPD-t 2B kategóriába sorolta, azaz feltehetően humán rákkeltő [52]. A különböző MCPD-észterek hasonlóképpen viselkednek az emésztőrendszerben, mint a glicidol-észterek. A Seefelder és munkatársai által elvégzett *in vitro* kísérletben a monoészterek több mint 95%-a hidrolizált 1 perc után lipáz jelenlétében, míg a diészterek 45, 65 és 95%-a 1, 5 és 90 perc inkubációt követően. Ugyanebben a tanulmányban azt találták, hogy a 3-MCPD-észterekből felszabaduló szabad 3-MCPD csak kis mértékben járul hozzá a 3-MCPD étrendi expozíciójához [83]. Ez a következtetés egyrészt azon a számításon alapul, hogy a monoészterek aránya a méréseik szerint maximum 15% volt az összes észterhez képest. Másrészt a feltételezték, hogy a 3-MCPD-észterek metabolizmusa hasonló módon történik a szervezetben, mint az acilglicerideké, azaz a hasnyálmirigy lipázai az 1-es és a 3-as pozícióban lévő zsírsavakat részesítik előnyben a hidrolízis során, így a nagyobb mennyiségben jelenlévő diészterekben a 2-es szénatomon lévő észterkötése nem bomlik fel [83].

A diésztereknek kétféle metabolizmusa lehetséges a szervezetben, egyrészt a hasnyálmirigy lipáza által hidrolízis, másrészt az intracelluláris lebontás [14]. Patkányokon végzett *in vivo* kísérlet alapján a 3-MCPD-diészterek biológiai hasznosulása a szabad formájú 3-MCPD 86%-ának felelt meg, ezért expozíció szempontjából az észterből felszabaduló 3-MCPD-t ugyanúgy kell értékelni, mint a szabad 3-MCPD-t [1]. A 3-MCPD genotoxikusnak mutatkozott *in vitro* kísérletekben, azonban *in vivo* genotoxicitásra nincs bizonyíték [68]. *In vitro* egereken végzett 2 éves kísérletben nem találtak egyértelmű bizonyítékot a karcinogénitásra [58], azonban patkánykísérletekben korrelációt fedeztek fel hím patkányokban a Leydig-sejt tumorok és vesetubulus karcinóma képződése, valamint a 3-MCPD tartalmú ivóvíz fogyasztása között [18].



A kép illusztráció / Picture is for illustration only
Fotó/Photo: Shutterstock

Jelenleg kevés adat áll rendelkezésre a 2-MCPD és 2-MCPD-észterek toxicitásáról, karcinogenitás szempontjából nincsenek is besorolva. A DCP-ről és észtereiről több információt találhatunk, az IARC 2B kategóriába sorolta [52]. Genotoxicitásuk *in vivo* kísérletekben negatív, *in vitro*-ban pozitív eredményt mutat. Nagy dózisban adagolva, 2 éves, rágcslókon végzett kísérletben szignifikánsan megnövelte néhány daganatos megbetegedés arányát, mint amilyen a vesetubulus karcinóma vagy a májsejt adenoma [99].

4.1. Humán expozíció

Szabad 3-MCPD-re az SCF és a JECFA által meghatározott TDI és PMTDI értékeket a LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) alapján számították ki, ami nem más, mint az a legkisebb dózis, amelynek élettani hatása már megfigyelhető. Ez az érték 1,1 mg/ttkg, amelyet elosztottak egy biztonsági faktorról (500), ilyen módon állapították meg a 2 µg/ttkg/nap értéket [56]. 2016-ban az EFSA az MCPD- és glicidol-észterekről szóló tudományos szakvéleményében a TDI értékét 0,8 µg/ttkg/napra csökkentette [32]. A JECFA [56] megállapította, hogy a két klóratomot tartalmazó DCP-re főleg szabályozást bevezetni, egyrészt annak köszönhetően, hogy az állatkísérletek során tumort okozó dózis 20 000-szerese volt annak a mennyiségnek, amelyet szójaszószt fogyasztásával átlagosan a szervezetbe vinnénk be. Másrészt a DCP mellett mindig nagy mennyiségben fordul elő 3-MCPD, így az utóbbi szabályozása a fontos [56]. A glicidolra és észtereire tolerálható napi bevitelt nem határoztak meg. Mivel a vegyületek nemcsak karcinogének, hanem genotoxikus hatású-

ak is, ezért az ALARA-elvnek (As Low As Reasonably Achievable, vagyis az ésszerűen elérhető legalacsonyabb szint biztosítása) megfelelően kell eljárni.

A klórpropanolok és a glicidol témáján belül humán expozícióval kapcsolatos tanulmányok is születtek az elmúlt években. Weißhaar [98] a német lakosságra számította ki az egy főre jutó napi 3-MCPD-észter- és glicidol-észter bevitelt, amelyet átlagos testtömeggel (60 kg) osztott, ilyen módon az észterkötésű 3-MCPD-t 1,5 µg/ttkg/nap, a glicidolt pedig 0,9 µg/ttkg/nap átlagos napi bevitelre becsülte. A számolásba csak a növényi olajokból származó szennyezőanyagokat kalkulálta bele [98]. Yau és munkatársai [103] a hongkongi középiskolások kitettségét vizsgálta. Eredményeik szerint egy átlagos diák 0,003-0,019 µg/ttkg/nap, a „nagy fogyasztók” (5%) 0,009-0,040 µg/ttkg/nap DCP-t, egy átlag diák 0,063-0,150 µg/ttkg/nap, „nagy fogyasztó” pedig 0,152-0,300 µg/ttkg/nap 3-MCPD-t visz be a szervezetébe [103]. Egy másik kutatás szerint a lengyel piacon kapható sütőipari termékekkel átlagosan bevitt 3-MCPD egy felnőtt esetén 0,008-0,013 µg/ttkg/nap, ami a TDI 0,4-0,65%-a, gyerekek esetén 0,022-0,036 µg/ttkg/nap, ami a TDI 1,1-1,8%-át jelenti. Ezek az adatok szabad 3-MCPD-re vonatkoznak [89].

Összefoglalva ez eddigi expozíciós vizsgálatok eredményeit arra következtethetünk, hogy a JECFA és az SCF által megállapított 2 µg/ttkg, sőt még az EFSA által csökkentett 0,8 µg/ttkg tolerálható napi bevitelt sem éri el egy átlag fogyasztó, de lehetnek speciális esetek, ahol ezeket az értékeket megközelítheti a bevitt mennyiség, például márkahúség esetén.



A kép illusztráció / Picture is for illustration only
Fotó/Photo: Shutterstock

5. Klórpropanolok és glicidol-észterek előfordulása élelmiszerekben

Az első kimutatásuk óta a klórpropanolokkal és a glicidollal számos tanulmány foglalkozott. 1980-ban savasan hidrolizált fehérjében, magában a semlegesített hidrolizátumban 47 mg/kg koncentrációban volt jelen a 3-MCPD, míg a szűréséből nyert szűrőpogácsában 305 mg/kg-ot mértek, amely a mai 20 µg/kg-os (EC 1881/2006) [20] határértékhez képest kiugróan magas koncentráció [94]. Manapság a helyes gyártási gyakorlattal (GMP) a fehérje hidrolizátumokban a klórpropanolok mennyisége kontrollálható, azonban más élelmiszeripari területen nemrég figyeltek fel a jelenlétükre [45]. Sim és munkatársai szárnyasbab és szójabab hidrolízisét optimalizálták az idő és a hőmérséklet szempontjából, amely során a minimális 3-MCPD koncentráció, amit el tudtak érni, 25 mg/kg volt, de további lúgos kezelést alkalmazva a vegyület mennyiségét kimutatási határ alá (<0,002 mg/kg) tudták csökkenteni a termékekben [86]. A 2000-es években több államban is folytattak monitoring programot a szójaszósok 3-MCPD tartalmára. Kínában 2001-ben 30 megvizsgált mintából öt szójaszós 1 mg/kg felett tartalmazott 3-MCPD-t [59], míg 2007-ben a kiskereskedelemben kapható minták 12,2%-ában a nemzeti ajánlott maximális szint (1,0 mg/kg) felett volt [42]. Az Egyesült Királyságban végzett kutatásban a termékek 35%-a tartalmazott 0,02 mg/kg felett 3-MCPD-t [69], az Egyesült Államokban készült vizsgálatban a kiskereskedelmi minták 60%-a volt 0,025 mg/kg (LOQ) felett, a legnagyobb érték 876 mg/kg volt [75]. A 2006-os szingapúri nemzeti monitoring programban megvizsgált minták közel 90%-a megfelelt a nemzeti határértéknek (0,02 mg/kg), amely egyébként megegyezik az Európai Unió (EC 1881/2006) [20] határértékkel is [101]. Összefoglalva az eredményeket, a szójaszósok között még mindig van olyan termék, amelyben a szabad 3-MCPD mennyisége a nemzeti vagy a nemzetközi határértékek felett van.

Az EFSA 2013-as jelentésében az európai tagállamoktól 2009-2011 között begyűjtött 1235 élelmiszerre vonatkozó 3-MCPD adatokat közli. 11 élelmiszerkategóriából az állati és növényi zsírok és olajok esetén volt a legnagyobb az átlagérték (1020 µg/kg), a kategórián belül pedig a margarínok és hasonló termékekénél mérték a legnagyobb értékeket (átlag: 1500 µg/kg) [31]. Mivel a klórpropanolok és a glicidol-észterek zsíradékokban akár mg/kg-os nagyságrendben is előfordulhatnak, a szakirodalomban számos, ehhez kapcsolódó kutatásról olvashatunk. Az ipar, válaszolva az újabb és újabb tudományos eredményekre, a technológiát átalkítva törekszik ezeknek a szennyezőanyagoknak a csökkentésére termékeikben. A zsíradékokkal kapcsolatos eredményeket, tanulmányokat a következő fejezetben mutatom be.

5.1. Klórpropanolok és glicidol-észterek előfordulása zsíradékokban

Az irodalmi adatok alapján elsősorban a finomított pálmaolajból és frakcióiból mérnek magas MCPD- és glicidol-észter szintet. Egy 2012-es tanulmányban különböző növényi eredetű olajokat vizsgáltak meg. Az eredmények alapján a finomított pálmaolajokban voltak legnagyobb mennyiségben (1,01-13,59 mg/kg). A vizsgált magolajokban (szója, repce, kukorica) 3-MCPD-észtereket nem mutattak ki, viszont egyes glicidol-zsír-savészterek a kimutatási vagy a meghatározási határ felett voltak [47]. Más tanulmányban azonban 3-MCPD-észtereket is sikerült kimutatni, repceolajban 0,21 mg/kg, napraforgóban és kókuszolajban 0,54 mg/kg, kukoricacsíra olajban pedig 0,68 mg/kg koncentrációban [25]. Szintén repce- és napraforgóolajban Berg és munkatársai, 0,4 és 0,5 mg/kg mennyiségben találtak 3-MCPD-észtereket [10]. Kuhlmann eredményei alapján a dió-, mogyoró-, szőlőmag- és halolaj (lazacolaj kapszula) szintén kiemelkedően magas, 10 mg/kg feletti 3-MCPD és glicidol-észter tartalommal rendelkeznek. Azt is megfigyelte, hogy a ligetszépeolaj nagy 3-MCPD-észtermennyiséget, valamint a kókuszolaj, a pálmamagolaj és a sheavaj nagy glicidol-észtermennyiséget tartalmazott, míg a 2-MCPD-észter koncentrációja a dióban és a mogyoróban volt különösen magas [62].

A Razak és munkatársai által vizsgált finomított pálmaolajminták 43%-ában 2 mg/kg felett volt a 3-MCPD-észterek koncentrációja. Ugyanebben a tanulmányban a különböző frakciók 3-MCPD-észter tartalmát is mérték, a legtöbb olein mintában 1,4-3,2 mg/kg között, míg a sztearin frakcióban valamivel alacsonyabb értékeket mértek, 1,8 mg/kg-os maximummal. Ennek megfelelően arra a következtetésre jutottak, hogy az észterek a frakcionálás során szívesebben tartózkodnak a folyékonyabb fázisban [79]. Az olaj típusa mellett az alapanyag minősége is központi szerepet játszik a 3-MCPD- és a glicidol-észterek kialakulásával kapcsolatban. A különböző régiókból származó pálmaolajokra kapott eredmények igen széles skálán mozognak Matthäus és munkatársai kutatásában, a malajziai mintákban akár 10-szer több képződött a vizsgált vegyületekből, mint a Ghánából származó pálmaolajokban [70].

A finomított olajokban jellemzően nincs 3-MCPD- és glicidol-észter, de a pörkölt magokból előállított olajokban kimutatási határ (0,25 mg/kg) feletti 3-MCPD-észter eredményeket is mértek [66]. Ugyanezt állapította meg Zelinkova [107], a finomított olajok és a pörkölt magokból izolált olajok nagyobb mennyiségben tartalmaztak észter formájú 3-MCPD-t, mint a pörkölés nélküli, szűz olajok.

Jelenleg rendeletben vagy törvényben csak a szójaszósokra és a savasan hidrolizált növényi fehérjékre vonatkozóan adtak meg határértéket, amely 20 µg/kg, hazánkban ezt EK rendelet írja elő (EC 1881/2006) [20].

Zsírokra, olajokra és emulziókra, mint a margarin, nincs szabályozás, azonban az AOCS ajánlása szerint a jó minőségű zsíradék tulajdonságai közé tartozik a szennyezőanyagok mennyiségének minimális jelenléte. Az amerikai társaság ezért a 3-MCPD- és glicidol-észterekre általános felhasználás esetén 2 mg/kg-ot, bébiételekben való felhasználásnál pedig 0,5 mg/kg-os határértéket nevez meg [110].

5.2. Klórpropanolok és glicidol-észterek kialakulása és mennyiségük csökkentése növényolajokban

A növényolajipar az utóbbi években alaposan tanulmányozta, milyen tényezők befolyásolják a klórpropanolok és a glicidol keletkezését annak érdekében, hogy a technológiát a csökkentés elérése végett módosítani tudják.

Az étolajok előállítása több lépéses finomítási folyamatból áll. Akár kémiai, akár fizikai finomítást is alkalmaznak, a dezodorálási lépés elengedhetetlen. Ennek folyamán a szaganyagokat, maradék színanyagokat és a fizikai finomítás során a szabadzsírsavakat távolítják el vízgőz-desztillálás segítségével. A művelet magas hőmérsékleten (200 °C felett, de pálmaolaj esetén akár 275 °C-on) és nagy vákuumban (1-2 mbar maradék nyomáson) zajlik [15], [76]. A 3-MCPD-észterek képződése már 140 °C-tól megkezdődik és csak kis mértékben függ a dezodorálási hőmérséklettől [25]. A digliceridekből keletkező glicidol-észterek esetén a kritikus hőmérséklet ~200 °C, amely fölött a hőmérséklet növekedésével kialakulásuk felgyorsul [26]. Ennek megfelelően a klórpropanolok és a glicidol-észterek jellemzően a dezodorálás folyamán keletkeznek, a többi finomítási lépésnek általában nincs közvetlen hatása [39], [67], de fontos szerepet játszanak a prekursorok eltávolítása szempontjából. A 3-MCPD- és glicidol-észterek mennyiségének csökkentését több irányból közelíthető meg.

- a prekursorok eltávolításával a dezodorálás előtti finomítási lépésekben;
- a finomítási körülmények optimalizálásával;
- a már kialakult szennyezőanyagok mennyiségének csökkentésével [70].

A prekursorok eltávolításának döntő jelentősége van a 3-MCPD-észterek képződésének megakadályozásában. Kulcsfontosságú a klórdonor felismerése ahhoz, hogy a 3-MCPD mennyiségét csökkenteni lehessen a termékben [71]. Azonban azzal tisztában kell lenni, hogy különböző mátrixokban, különböző olajokban a domináns prekursorok is különbözhetnek [23]. Ermacora és Hrnčíř munkájában a poláros klórtartalmú komponensek jelentették a fő klórdonort, de mellette a nem-poláros vegyületekből is származhatott a kimutatott 3-MCPD klóratomja [35]. A szakirodalomban találkozhatunk olyan esettel is, amely szerint a 3-MCPD képződése és a prekursorok, tehát a klórtartalmú vegyületek jelenléte között nem mutatható ki korreláció [49].

Craft és munkatársai [21] részlegesen finomított, valamint a friss pálmából nyert pálmaolaj laboratóriumi dezodorálásával kísérleteztek. Különböző módszereket alkalmazva kísérelték meg eltávolítani a prekursorokat, a leghatásosabbnak a pálmagyümölcs előzetes vizes mosása bizonyult, ami 95%-kal csökkentette a képződött 3-MCPD mennyiségét. Még a yers pálmaolaj etanolos, vizes vagy etanol/víz elegyes mosása is 25-35%-ban csökkentette a 3-MCPD kimutatható mennyiségét [21], [70]. A pálmaolaj finomítási lépéseit vizsgálva több kísérletben is a vizes nyálkátlanítás mutatkozott a legeredményesebb formának [77], [78], [108], míg a foszforsavval végrehajtott nyálkátlanítás esetén a dezodorálás során képződő 3-MCPD-észterek mennyisége akár egy nagyságrenddel is nagyobb lehet [78]. Kémiai finomítást alkalmazva a nátrium-hidroxidos savtalanítás is nagymértékben (35%) hozzájárulhat a 3-MCPD csökkenéséhez. Mind a nyálkátlanítás, mind a savtalanítás során a prekursorok mosással történő eltávolítása lehet az oka a csökkenésnek [77]. A derítés szintén csökkenti valamivel a dezodorálás során képződő 3-MCPD mennyiségét, a leghatásosabbnak a magnézium-szilikát [109] és a nem aktivált derítőföld [78] mutatkozott. A prekursorok jelenléte más élelmiszerekben is meghatározza a kialakuló MCPD mennyiségét. Kecske esetén a különböző technológiai paraméterekkel, mint a hőmérséklet, hosszabb-rövidebb sütési idő és a NaCl mennyiségével is összefüggést találtak [73].

A glicidol-észterek prekursorait illetően a digliceridek és monogliceridek mennyisége valamint a képződő glicidol-észterek koncentrációja között korrelációt találtak, míg trigliceridekből nem képződik közvetlenül glicidol [22], [26], [49].

A 3-MCPD- és glicidol-észterek a dezodorálás folyamán keletkeznek, ennek a lépésnek is számos paramétere van, amely befolyásolja a végtermék tulajdonságait. A kezelési hőmérséklet az olaj fajtájától függően különböző lehet, pálmaolaj esetén akár 260-275 °C-ot is alkalmazhatnak a magas szabadzsírsav- és karotin tartalom miatt. A szakirodalom néhány ellentmondásos eredményt mutat be a hőmérséklet hatására vonatkozóan. Több kísérlet szerint a hőmérséklet növelésével a 3-MCPD- és a glicidol-észterek mennyisége is nő [39], [74], [85], egyes tanulmányok szerint viszont 180-265 °C között a hőmérsékletnek nincs hatása a 3-MCPD-észterek mennyiségére [49]. A szakirodalomban olyan eredmények is találhatók, ahol egy bizonyos hőmérséklet (250 °C) fölött a 3-MCPD-észterek csökkenését figyelték meg [108]. A dezodorálási idő hatását tekintve adott hőmérsékleten az idő előrehaladtával a glicidol-észterek és a 3-MCPD-észterek mennyisége növekszik. A növekedés mértéke azonban függ az alkalmazott hőmérséklettől, magasabb hőfokon nagyobb mértékű növekedés tapasztalható [49], [85]. A 3-MCPD-észterek a hőkezelés során az első 2 órában termikusan stabilnak mutatkoztak. 24 órát követően mennyiségük szignifikánsan csökkent, és ez a csökkenés (30-70%)

az alkalmazott hőmérséklettel (180-260 °C) egyenes arányosságot mutatott [36]. A hőmérséklet és idő együttes hatását vizsgálva Pudél és munkatársai azt figyelték meg, hogy a 3-MCPD esetén 250 °C-ig, glicidol-észterek esetén 270 °C-ig a dezodorálás hosszának jelentős koncentrációnövelő hatása van. 290 °C-on azonban az első két órában keletkezett MCPD és glicidol-észterek mennyisége a következő négy órában jelentősen lecsökkent [77].

Li és munkatársai 3-MCPD-észterek kialakulásának megakadályozására antioxidáns jelenlétében végeztek dezodorálási kísérleteket. Eredményeik szerint repceolajban hat különböző antioxidánsnak 22-44% között volt a gátló hatása, legnagyobb mértékben a TBHQ (terc-butil-hidrokinon) és az L-aszkorbil palmitát korlátozta az MCPD-k keletkezését [65]. Egyéb anyagok hozzáadásával is csökkenthető a kialakuló 3-MCPD-észterek mennyisége. Velíšek és munkatársai [95] munkája alapján a legeredményesebb a szóda (Na_2CO_3) és a szódabikarbóna (NaHCO_3) volt, ami összhangban volt más irodalmi adatokkal is [40], [87], de jelentősen csökkentette a keletkező 3-MCPD mennyiségét a cisztein és a glutation alkalmazása is [95].

A 3-MCPD- és glicidol-észterek mennyiségének csökkentésére megoldást jelenthet a kialakult vegyületek eltávolítása a finomított olajból. Többféle adszorbenssel végeztek már kísérletet. Strijowski és munkatársai kutatásában a leghatékonyabbnak egy kalcinált zeolit és egy szintetikus magnézium-szilikát bizonyult. Az alkalmazott hőmérséklet hatását is megfigyelték, a zeolit már 60 °C-on elérte a maxi-

mális megkötő képességét, a magnézium-szilikáthoz 80 °C volt szükséges. Az alkalmazott adszorbensek mennyiségének az eredmények alapján legalább 5%-nak kell lennie. A többi vizsgált magnézium- és kalcium-szilikát nem csökkentette, néhány közülük még növelte is a 3-MCPD- és glicidol-észterek mennyiségét [90]. Aktivált derítőföld alkalmazása is jó módszernek ígérkezik a glicidol-észterek eltávolítására. A mechanizmus azonban más, nem a felületén köti meg a derítőföld, hanem felnyitja az epoxigyűrűt, így mono- és digliceridek keletkeznek [84].

A szabad 3-MCPD enzimatis úton is elbontható [9]. Az enzim bontást kihasználva Bornscheuer és Hesseler a 3-MCPD-észterek mennyiségét csökkentette étolajokban. Ehhez először az észterkötéseket bontották fel kétfázisú rendszerben *Candida antarctica* lipáz-A enzimmel, majd további két enzim alkalmazásával (halohidrin dehidrogenáz – *Arthrobacter* sp.; epoxid hidroláz – *Agrobacterium radiobacter*) glicerinné alakították [13].

5.3. Klórpropanolok és glicidol-észterek előfordulása egyéb élelmiszerekben

Az utóbbi évtizedekben az olajokon és a zsiradékokon kívül sokféle élelmiszert vizsgáltak meg, felmérve azt, mely élelmiszerkategóriákra jellemző a klórpropanolok jelenléte [7], [19], [24]. E vegyületek akár észter formában, akár szabad formában előfordulhatnak az élelmiszerekben [91]. Általánosan elmondható, hogy ez jellemző a zsiradékok tartalmazó, valamilyen hőkezelésen átesett termékekre. A 3-MCPD-diészterek azonban nem csak a feldolgozás során kerülhetnek



A kép illusztráció / Picture is for illustration only
Fotó/Photo: Shutterstock

bele a termékbe. Természetes előfordulásukat először Cerbulis és munkatársai mutatták ki nyers kecsketejben [17].

A glicidolról kevesebb ismeret áll rendelkezésre, azonban e vegyületet sok esetben együtt vizsgálják a klórpropanolokkal. A klórpropanolok és a glicidol témakörének egyik jelentős területe a bébiételek, bébítápszerek vizsgálata. 2013-ban Berlinben vizsgált bébiételekben a 3-MCPD-t 1,22 mg/kg, a 2-MCPD-t 0,58 mg/kg és a glicidolt 1,3 mg/kg maximummal mérték [100]. Becalski és munkatársai az Ottawa környékén kapható bébítápszerekben mérte meg az MCPD és glicidol mennyiségét, 2012 és 2013 folyamán. Az eredményeik alapján a 2013-as év mintáiban az egyenértékre átszámított összes MCPD mennyisége valamivel alacsonyabb volt, mint a 2012-ben ugyanazon termékek mintáiban, 2013-ban az átlag 26 µg/kg és a maximum 108 µg/kg volt [8]. Néhány évvel korábban Zelinková és munkatársai a prágai piacon fellelhető bébiételeket vizsgálták meg, méréseik szerint a szabad formában lévő 3-MCPD mennyisége kimutatási határ alatt volt (<3 µg/kg), míg az észter kötésű 3-MCPD koncentrációja 62–588 µg/kg termék. Az eredményekből számolva az újszülöttek (0–4 hónap) akár nyolcszorosan nagyobb mennyiséget vihetnek be a szervezetükbe a 3-MCPD-ből a bébiételek fogyasztásával a tolerálható napi beviteli értékhez képest [105]. A 3-MCPD-felvétel anyatejes táplálás esetén is túllépi a TDI értéket, azonban ez az érték csak a fele a tápszeres táplálás során bevitt 3-MCPD-nek [106].

A szakirodalomban több felmérésről is olvashatunk, amelyekben különböző élelmiszer-kategóriákra bontva keresik a klórpropanolok és a glicidol fő forrásait. Chung és munkatársai Hong Kong piacán előforduló termékekben mérték meg a szabad formájú klórpropanolok mennyiségét. Ebből mindössze 15 termékben volt kimutatható a DCP, kolbászban, roston sült sertéshúsban, sózott, párolt halban és rákban. Egyedül a vizsgált kolbásznál volt igaz, hogy a DCP mellett nem volt jelen 3-MCPD, minden más esetben nagy mennyiségben volt kimutatható a DCP-t tartalmazó termékekben. A vizsgált termékek 32%-ában mutatták ki a 3-MCPD-t (3–66 µg/kg), jellemzően a gabona, hús, hal és snack termékekben [19]. 2002-ben az Egyesült Királyságban végzett kutatásban a megvizsgált termékek 30%-ában volt a meghatározási határ (0,01 mg/kg) felett a 3-MCPD-észterek mennyisége, legnagyobb mennyiségben a sós kecszek tartalmazták, 0,01–0,134 mg/kg koncentrációban [24]. Ugyanebben az évben az élelmiszer-összetevőkben is felmérték a 3-MCPD-észterek mennyiségét az Egyesült Királyságban. A minták 22%-a 0,014–0,488 mg/kg koncentrációban tartalmazta a 3-MCPD-észtereket, ennek nagy része malátaminta volt, de volt közte zsemlemorzsza, módosított keményítő, húskivonat és enzimesen hidrolizált növényi fehérje is [44]. Kávétejszín, tejszínhab és húsleveskocka lipid frakciójában is kimutatható volt a 3-MCPD-észterek jelenléte. Az észterek a gyártás során hozzáadott finomított, esetleg hidrogénezett olajok

révén kerültek a termékbe. Szabad formában azonban egyik mintában sem tudták detektálni e vegyületeket [61]. Zelinková és munkatársai sült burgonyát és burgonya chipseket vizsgáltak. Kiderült, ezek a termékek a magasabb MCPD koncentrációjú élelmiszerekhez tartoznak. A bennük kimutatott 3-MCPD-észterek főként a sütőolajból származtak [104]. Ezen túlmenően a 3-MCPD-észterek tekintetében nagy jelentősége van az olaj fajtájának is. Repceolajban sült burgonyában csak nyomokban fordultak elő a 3-MCPD-észterek, míg pálmaolaj használatával szignifikánsan megnőtt a termék által abszorbeált mennyiség [53].

6. Következtetések

A klórpropanolok és a glicidol tanulmányozása az utóbbi évtizedekben az élelmiszeripar, élelmiszeralitika és a toxikológiai vizsgálatok szerves részét képezi. Jóllehet a toxikológiai értékelésük még nem teljes, bizonyított és feltételezett toxikus hatásai miatt e vegyületek kiemelt figyelmet érdemelnek élelmiszereink biztonságossága tekintetében. Első kimutatásukat követően jelenlétükre más élelmiszer-csoportokban is felfigyeltek. Ennek következtében az analitikusokat arra sarkallta és jelenleg is arra ösztönzi, hogy kimutatásukra mind élelmiszer-alapanyagokból, mind élelmiszerekből megfelelő módszert dolgozzanak ki. Annak ellenére, hogy ezekre a vegyületekre egyelőre nincs határérték, a kihívásokra válaszolva a növényolajipar nagy hangsúlyt fektet mennyiségük csökkentésére. E cél elérése érdekében úgy az élelmiszerek gyártástechnológiai eljárásainak, mint az analitikai módszerek folyamatos fejlesztésére van szükség.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Hellner Gabriellának és Dr. Kemény Zsoltnak a cikk megírásában nyújtott segítségükért.

8. Irodalom

- [1] Abraham, K., Appel, K. E., Berger-Preiss, E., Apel, E., Gerling, S., Mielke, H., Creutzenberg, O., Lampen A. (2013): Relative oral bioavailability of 3-MCPD from 3-MCPD fatty acid esters in rats. Arch Toxicol 87. p. 649–659.
- [2] Abu-El-Haj, S., Bogusz, M. J., Ibrahim, Z., Hassan, H., Tufail, M. A. (2007): Rapid and simple determination of chloropropanols (3-MCPD and 1,3-DCP) in food products using isotope dilution GC–MS. Food Control 18. p. 81–90.
- [3] AOCS Official Method Cd 29a-13 Approved 2013. 2- and 3-MCPD Fatty Acid Esters and Glicidol Fatty Acid Esters in Edible Oils and Fats by Acid Transesterification

- [4] AOCS Official Method Cd 29b-13 Approved 2013. Determination of Bound Monochloropropanediol- (MCPD-) and Bound 2,3-epoxy-1-propanol (glycidol-) by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
- [5] AOCS Official Method Cd 29c-13 Approved 2013. Fatty-acid-bound 3-chloropropane-1,2,diol (3-MCPD) and 2,3-epoxy-propane-1-ol (glycidol), Determination in Oils and Fats by GC/MS (Differential Measurement)
- [6] 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 of Toxicology* 87. p. 1649-1659.
- [7] Becalski, A. Feng, S., Lau, B. P.-Y., Zhao, T. (2015 A): 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. p. 58–66.
- [8] Becalski, A., Zhao, T., Feng, S., Lau, B. P.-Z. (2015 B): A pilot survey of 2- and 3-monochloropropanediol and glycidol fatty acid esters in baby formula on the Canadian market 2012–2013. *Journal of Food Composition and Analysis* 44. p. 111–114.
- [9] Bel-Rhliid, R., Talmon, J. P., Fay, L. P., Juillerat, M. A. (2004): Biodegradation of 3-Chloro-1,2-propanediol with *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Agric. Food Chem.* 52. p. 6165-6169.
- [10] Berg, I., De Ruiter, G., Pijpers, R., Longarella, G. R., Huat, T. S., Appleton, D. R., AL Kulaveerasingam, H. (2016): Ensuring trusted quality palm fruit oils. 5th Leipzig Symposium, Leipzig, 10 March 2016
- [11] Blumhorst, M. R., Venkatasubramanian, P., Collison, M. W. (2011): Direct Determination of Glycidyl Esters of Fatty Acids in Vegetable Oils by LC–MS. *J Am Oil Chem Soc.* 88. p. 1275–1283.
- [12] Blumhorst, M. R., Collison, M. W., Cantrell, R., Shiro, H., Masukawa, Y., Kawai, S., Yasunaga, K. (2013) Collaborative Study for the Analysis of Glycidyl Fatty Acid Esters in Edible Oils using LC–MS. *J Am Oil Chem Soc.* 90. p. 493–500.
- [13] Bornscheuer, U. T., Hesseler, M. (2010): Enzymatic removal of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) and its esters from oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112. p. 552–556.
- [14] Buhrke, T., Weißhaar, R., Lampen, A. (2011): Absorption and metabolism of the food contaminant 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) and its fatty acid esters by human intestinal Caco-2 cells. *Arch Toxicol* 85. p. 1201–1208.
- [15] Carlson, F. K. (1996): Deodorization. In: Hui, Y. H. (szerk.) *Bailey's industrial oil and fat products. Edible oil and fat products: Processing technology. 5th Edition, Volume 4.* John Wiley & Sons, INC. USA.
- [16] Carro, A. M., González, P., Fajar, N., Lorenzo R. A., Cela, R. (2009): Solid-phase micro-extraction procedure for the determination of 1,3-dichloro-2-propanol in water by on-fibre derivatisation with bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide. *Anal Bioanal Chem.* 394. p. 893-901.
- [17] Cerbulis, J., Parks, O. W., Liu, R. H., Piotrowski, E. G., Farrel, H. M. Jr. (1984): Occurrence of diesters of 3-chloro-1,2-propanediol in the neutral lipid fraction of goats' milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 32. p. 474-476.
- [18] 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 Chem Toxicol* 46. p. 3172–3177.
- [19] Chung, S. W. C., Kwong K. P., Yau, J. C. W., Wong A. M. C., Xiao Y. (2008): Chloropropanols levels in foodstuffs marketed in Hong Kong. *Journal of Food Composition and Analysis* 21. p. 569–573.
- [20] Commission Regulation (EC - The Commission of the European Communities) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
- [21] Craft, B. D., Nagy, K., Sandoz, L., Destailats, F. (2012 A): Factors impacting the formation of Monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (*Elaeis guineensis*) oil production. *Food Additives and Contaminants* 29. (3) p. 354–361.
- [22] Craft, B. D., Nagy, K., Seefelder, W., Dubois, M., Destailats, F. (2012 B): Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part II: Practical recommendations for effective mitigation. *Food Chemistry* 132. p. 73–79.
- [23] Craft, B. D., Chiodini, A., Garst, J., Granvogl, M. (2013): Fatty acid esters of monochloropropanediol (MCPD) and glycidol in refined edible oils. *Food Additives & Contaminants: Part A Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment.* 30. (1) p. 46-51.
- [24] Crews, C., Houghy, P., Brereton, P. Harvey, D., Macarthur, R., Matthews, W. (2002): Survey of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in selected food groups, 1999-2000. *Food Additives and Contaminants* 19. (1) p. 22-27.

- [25] De Kock, J., Papastergiadis, A., De Greyt, W. (2016): Technological Solutions and Developments in Edible Oil Processing to Minimize Contaminants in Various Oils and Fats. 5th Leipzig Symposium 'Processing and Analytics: How does co-operation work in Practice' 9-10 March 2016. Leipzig, Germany
- [26] Destailats, F., Craft, B. D., Dubois, M., Nagy, K. (2012): Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part I: Formation mechanism. *Food Chemistry* 131. p. 1391–1398.
- [27] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF) Standard Methods C-VI 18 (10) 2011. A & B: Ester-Bound 3-Chloropropane-1,2-diol (3-MCPD-Esters) and Glycidol (Glycidyl-Esters). Determination in Fats and Oils by GC-MS.
- [28] Divinová, V., Svejtkovská, B., Doležal, M., Velíšek, J. (2004): Determination of Free and Bound 3-Chloropropane-1,2-diol by Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection using Deuterated 3-Chloropropane-1,2-diol as Internal Standard. *Czech Journal Food Science* 22. (5) p. 182–189.
- [29] Dubois, M., Tarres, A., Goldmann, T., Loeffelmann, G., Donaubauer, A., Seefelder, W. (2011): Determination of Seven Glycidyl Esters in Edible Oils by Gel Permeation Chromatography Extraction and Liquid Chromatography Coupled to Mass Spectrometry Detection. *J. Agric. Food Chem.* 59. (23) p. 12291–12301.
- [30] Dubois, M., Tarres, A., Goldmann, T., Empl, A. M., Donaubauer, A., Seefelder, W. (2012): Comparison of indirect and direct quantification of esters of monochloropropanediol in vegetable oil. *Journal of Chromatography A*, 1236. p. 189–201.
- [31] EFSA (2013): (European Food Safety Authority) Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. SCIENTIFIC REPORT OF EFSA. *EFSA Journal* 2013;11(9): 3381.
- [32] 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. SCIENTIFIC OPINION. *EFSA Journal* 2016;14(5):4426.
- [33] Ermacora, A., Hrnčirik, K. (2013): A Novel Method for Simultaneous Monitoring of 2-MCPD, 3-MCPD and Glycidyl Esters in Oils and Fats. *J Am Oil Chem Soc.* 90. p. 1–8.
- [34] Ermacora, A., Hrnčirik, K. (2014 C): Indirect Detection Techniques for MCPD Esters and Glycidyl Esters. *In: Processing Contaminants in Edible Oils MCPD and Glycidyl Esters*. Edited by MacMahon, S. AOCS Press, Urbana. p. 57–90.
- [35] Ermacora, A., Hrnčirik, K. (2014 A): 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. p. 383–389.
- [36] Ermacora, A., Hrnčirik, K. (2014 B): Study on the thermal degradation of 3-MCPD esters in model systems simulating deodorization of vegetable oils. *Food Chemistry* 150. p. 158–163.
- [37] FDA (2008): U.S. Food and Drug Administration. Sec. Guidance Levels for 3-MCPD (3-chloro-1,2-propanediol) in Acid-Hydrolyzed Protein and Asian-Style Sauces Guidance for FDA Staff Compliance Policy Guide Sec. 500.500 March 2008.
- [38] Frank, N., Dubois, M., Scholz, G., Seefelder, W., Chuat J.-Y., Schilter, B. (2013): Application of gastrointestinal modelling to the study of the digestion and transformation of dietary glycidyl esters. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 30. (1) p. 69–79.
- [39] Franke, K., Strijowski, U., Fleck, G., Pudiel, 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. p. 1751–1754.
- [40] Freudenstein, A., Weking, J., Matthäus, B. (2013): Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115. p. 286–294.
- [41] FSANZ (Food Standards Australia New Zealand) (2003): Chloropropanols in food. An Analysis of the Public Health Risk. Technical report series NO. 15.
- [42] Fu, W. S., Zhao, Y., Zhang, G., Zhang, L., Li, J. G., Tang, C. D., Miao, H., Ma, J. B. Zhang, Q., Wu, Y. N. (2007): Occurrence of chloropropanols in soy sauce and other foods in China between 2002 and 2004. *Food Additives and Contaminants* 24. (8) p. 812–819.
- [43] Haines, T. D., Adlaf, K. J., Pierceall, R. M., Lee, I., Venkitasubramanian, P., Collison, M. W. (2011): Direct Determination of MCPD Fatty Acid Esters and Glycidyl Fatty Acid Esters in Vegetable Oils by LC-TOFMS. *Am Oil Chem Soc.* 88. p. 1–14.
- [44] Hamlet, C. G. Jayaratne, S. M., Matthews, W. (2002): 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food ingredients from UK food producers and ingredient suppliers. *Food Additives and Contaminants*. 19. p. 15–21.

- [45] Hamlet, C. G., Asuncion, L., Velíšek, J., Doležal, M., Zelinková, Z., Crews, C. (2010): The occurrence of fatty acid esters of chloropropanediols in foods: a review prepared for the UK Food Standards Agency. Institute of Chemical Technology Prague
- [46] Hamlet, C. G., Asuncion, L., Velíšek, J., Doležal, M., Zelinková, Z., Crews, C., Anderson, W., Pye C. (2014): Investigation of the formation of 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) from mono- and di-esters of its fatty acids in foods. Institute of Chemical Technology Prague
- [47] Hori, K., Koriyama, N., Omori, H., Kuriyama, M., Arishima, T., Tsumura, K. (2012 A): Simultaneous determination of 3-MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils using liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *LWT - Food Science and Technology* 48. p. 204-208.
- [48] Hori, K., Matsubara, A., Uchikata, T., Tsumura, K., Fukusaki, E., Bamba, T. (2012 B): High-throughput and sensitive analysis of 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in edible oils by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1250. p. 99– 104.
- [49] Hrnčirik, K., Van Duijn, G. (2011): An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113. p. 374–379.
- [50] Hrnčirik, K., Zelinková, Z., Ermacora, A. (2011) Critical factors of indirect determination of 3-chloropropane- 1,2-diol esters. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113. p. 361–367.
- [51] IARC (International Agency for Research on Cancer), (2000): Glycidol. *In: IARC Monographs Volume 77. On the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.*
- [52] IARC (International Agency for Research on Cancer), (2012): 3-Monochloro-1,2-propanediol. *In: IARC Monographs Volume 101. Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-water.* Lyon, France, 349-374.
- [53] Ilko, V., Zelinková, Z., Doležal, M., Velíšek J. (2011): 3-Chloropropane-1,2-Diol Fatty Acid Esters in Potato Products. *Czech J. Food Sci.* 29. p. 411–419.
- [54] Irwin, R. National Toxicology Program (NTP) (1990): Technical Report SeriesNo. 374. Toxicology and carcinogenesis studies of glycidol. (CAS NO. 556-52-5). U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service National Institutes of Health
- [55] Irwin, R., Eustis, S. L., Stefanski, S., Hase-man, J. K. (1996): Carcinogenicity of Glycidol in F344 Rats and B6C3F₁ Mice. *Journal of Applied Toxicology* 16. (3) p. 201-209.
- [56] JECFA (2002): Chloropropanols. *In: Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. Fifty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.* WHO Technical Report Series 909. p. 114-121.
- [57] JECFA (2007): 3-Chloro-1,2-propane-diol. *In: Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Prepared by the fifty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA).* WHO Food Additives Series 58, p. 239–268.
- [58] Jeong, J., Han, B. S., Cho, W.-S., Choi, M., Ha, C.-S., Lee, B.-S., Kim, Y.-B., Son, W.-C., Kim, C.-Y. (2010): Carcinogenicity study of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) administered by drinking water to B6C3F₁ mice showed no carcinogenic potential. *Arch Toxicol* 84. p. 719–729
- [59] Jin, Q., Zhang, Z., Luo, R., Li, J. (2001): Survey of 3-monochloropropane-1,2-diol in soy sauce and similar products. *Wei Sheng Yan Jiu.* 30. (1) p. 60-61.
- [60] Karasek, L., Wenzl, T., Ulberth, F. (2011): Determination of 3-MCPD esters in edible oil – methods of analysis and comparability of results. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113. p. 1433–1442.
- [61] Karšulínová, L., Folprechtová, B., Doležal, M., Dostálová, J., Velíšek J. (2007): Analysis of the Lipid Fractions of Coffee Creamers, Cream Aerosols, and Bouillon Cubes for Their Health Risk Associated Constituents. *Czech J. Food Sci.* 25. p. 257–264.
- [62] Kuhlmann, J. (2011 A): Determination of bound 2,3-epoxy-1-propanol (glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113. p. 335–344.
- [63] Kuhlmann, J. (2011 B): Indirect Determination of Bound Glycidol & MCPD in Refined Oils. 102nd AOCS Annual Meeting & Expo. Duke Energy Center, Cincinnati, Ohio, USA. May 1-4, 2011.
- [64] Lewis, R. J. Sr. (2007): Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15th Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY., p. 614.
- [65] Li, C., Jia, H., Shen, M., Wang, Y., Nie, S., Chen, Y., Zhou, Y., Wang, Y., Xie, M. (2015 A): Antioxidants Inhibit Formation of 3-Monochloropropane-1,2-diol Esters in Model Reactions. *J. Agric. Food Chem.* 63. (44) p. 9850–9854.
- [66] Li, C., Nie, S.-P., Zhou, Y.-q., Xie, M.-Y. (2015 B): Exposure assessment of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters from edible oils and

- fats in China. *Food and Chemical Toxicology* 75. p. 8–13.
- [67] Li, C., Li, L., Jia, H., Wang, Y., Shen, M., Nie, S., Xie, M. (2016): Formation and reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in peanut oil during physical refining *Food Chemistry* 199. p. 605–611.
- [68] Lynch, B. S., Bryant, D. W., Hook, G. J., Nestmann, E. R., Munro, I. C. (1998): Carcinogenicity of Monochloro-1,2-Propanediol (α -Chlorohydrin, 3-MCPD). *Int. J. Toxicol.* 17. p. 47–76.
- [69] Macarthur, R., Crews, C., Davies, A., Breton, P., Hough, P., Harvey, D. (2000): 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in soy sauces and similar products available from retail outlets in the UK. *Food Additives and Contaminants* 17. (11) p. 903–906.
- [70] Matthäus, B., Pudiel, F., Fehling, P., Vosmann, K., Freudenstein, A. (2011): Strategies for the Reduction of 3-MCPD Esters and Related Compounds in Vegetable Oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113. p. 380–386.
- [71] Matthäus, B. (2012): Organic or not organic – that is the question: How the knowledge about the origin of chlorinated compounds can help to reduce formation of 3-MCPD esters. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114. p. 1333–1334.
- [72] Miyazaki, K., Koyama, K., Sasako, H., Hirao, T. (2012): Indirect Method for Simultaneous Determinations of 3-Chloro-1,2-Propanediol Fatty Acid Esters and Glycidyl Fatty Acid Esters. *J Am Oil Chem Soc.* 89. p. 1403–1407.
- [73] Mogol, B. A., Pye, C., Anderson, W., Crews, C., Gokmen, V. (2014): Formation of Monochloropropane-1,2-diol and Its Esters in Biscuits during Baking. *J. Agric. Food Chem.* 62. p. 7297–7301.
- [74] 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* 28. (11) p. 1492–1500.
- [75] Nyman, P. J., Diachenko, G. W., Perfetti, G. A. (2003): Survey of chloropropanols in soy sauces and related products. *Food Additives and Contaminants* 20. (10) p. 909–915.
- [76] O'Brien, R. D. (2009): *Fats and Oils Formulating and Processing for Applications*. Third Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida. p. 153–164.
- [77] Pudiel, F., Benecke, P., Fehling, P., Freudenstein, A., Matthäus, B., Schwaf, A. (2011): On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113. p. 368–373.
- [78] Ramli, M. R., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Hussein, R., Kuntom, A., Razak, R. A., Nesaretnam, K. (2011): Effects of Degumming and Bleaching on 3-MCPD Esters Formation During Physical Refining. *J Am Oil Chem Soc.* 88. p. 1839–1844.
- [79] Razak, R. A., Kuntom, A., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Ramli, M. R., Hussein, R., Nesaretnam, K. (2012): Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils. *Food Control* 25. p. 355–360.
- [80] SCF (Scientific Committee on Food) (1997): Report of the Scientific Committee on Food. Thirty-sixth series. Food Science and Techniques. Published by the European Commission. Directorate-General Industry
- [81] SCF (Scientific Committee on Food) (2001): Opinion of Scientific Committee on Food on 3-Monochloro-Propane-1,2-Diol. Updating The SCF Opinion of 1994.
- [82] Scholz, G., Schilter, B. (2014): Toxicological Properties of Glycidyl Esters. In: *Processing Contaminants in Edible Oils MCPD and Glycidyl Esters*. Edited by MacMahon, S. AOCS Press, Urbana. p. 169–182.
- [83] 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* 25. p. 391–400.
- [84] Shimizu, M., Moriwaki, J., Shiiba, D., Nohara, H., Kudo, N., Katsuragi, Y. (2012): Elimination of glycidyl palmitate in diolein by treatment with activated bleaching earth. *Journal of Oleo Science* 61. (1) p. 23–28.
- [85] Shimizu, M., Weitkamp, P., Vosmann, K., Matthäus, B. (2013): Temperature Dependency When Generating Glycidyl and 3-MCPD Esters from Diolein. *J Am Oil Chem Soc.* 90. p. 1449–1454.
- [86] Sim, C. W., Muhammed, K., Yusof, S., Bakar, J., Hashim, D. M. (2004): The optimization of conditions for the production of acidhydrolysed winged bean and soybean proteins with reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) *International Journal of Food Science and Technology* 39. p. 947–958.
- [87] Šmidrkal, J., Ilko, V., Filip, V., Doležal, M., Zelinková, Z., Kyselka, J., Hrádková, I., Velíšek J. (2011): Formation of acylglycerol chloro derivatives in vegetable oils and mitigation strategy. *Czech J. Food Sci.* 29. p. 448–456.
- [88] Song, Z., Wang, Y., Li, G., Tan, W., Yao, S. (2015): A novel ^1H NMR spectroscopic method for determination of glycidyl fatty acid es-

ters coexisting with acylglycerols. *European Journal of Lipid Science and Technology* 117. (7) p. 918–925.

- [89] Starski, A., Jędra, M., Gawarska, H., Postupolski, J. (2013): Assessing exposure to 3-MCPD from bakery products based on monitoring studies undertaken throughout Poland. *Rocz Panstw Zakl Hig.* 64. (4) p. 277–283.
- [90] Strijowski, U., Heinz, V., Franke, K. (2011): Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113. p. 387–392.
- [91] Svejčková, B., Novotný, O., Divinová, V., Réblová, Z., Doležal, M., Velíšek, J. (2004): Esters of 3-Chloropropane-1,2-Diol in Foodstuffs. *Czech J. Food Sci.* 22. p. 190–196.
- [92] Van Bergen C. A., Collier, P. D., Cromie, D. O. O., Lucas, R. A., Preston, H. D., Sissons, D. J. (1992): Determination of chloropropanols in protein hydrolysates. *Journal of Chromatography*, 589. p. 109–119.
- [93] Velíšek, J., Davídek, J., Hajšlová, J., Kubelka, V., Janíček, G., Mánková, B. (1978): Chlorohydrins in protein hydrolysates. *Z Lebensm Unters Forsch.* 167. p. 241–244.
- [94] Velíšek, J., Davídek, J., Kubelka, V., Janíček, G., Svobodová, Z., Šimicová, Z. (1980): New chlorine containing organic compounds in protein hydrolysates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 28. p. 1142–1144.
- [95] Velíšek, 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 J. Food Sci.* 21. p. 153–161.
- [96] Watkins, C. (2009): Kao suspends DAG oil shipments. *Inform.* 20. p. 689–690.
- [97] Weißhaar, R. 2008. Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110. p. 183–186.
- [98] Weißhaar, R. (2011): Fatty Acid Esters of 3-MCPD: Overview of Occurrence and Exposure Estimates. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113. p. 304–308.
- [99] Williams, G., Leblanc, J.-C., Setzer, R. W. (2010): Application of the margin of exposure (MoE) approach to substances in food that are genotoxic and carcinogenic Example: (CAS No. 96-23-1) 1,3-Dichloro-2-propanol (DCP). *Food and Chemical Toxicology* 48. p. S57–S62.
- [100] Wöhrin, F., Fry, H., Lahrssen-Wiederholt, M., Preiß-Weigert, A. (2013): Occurrence of fatty acid esters of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidol in infant formula. *Food Additives &*

Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment 32. (11) p. 1810–1822.

- [101] Wong, K. O., Cheong, Y. H., Seah, H. L. (2006): 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in soy and oyster sauces: Occurrence and dietary intake assessment. *Food Control* 17. p. 408–413.
- [102] Xu, X.-M., Wu, H.-W., He, H.-L., Huang, B.-F., Han, J.-L., Ren, Y.-P. (2013): Study of chloropropanols in soy sauce by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with coupled column separation without derivatisation. *Food Additives & Contaminants: Part A* 30. (3) p. 421–429.
- [103] Yau, J. C. W., Kwong, K. P., Chung, S. W. C., Ho, Y. Y., Xiao, Y. (2013): Dietary exposure to chloropropanols of secondary school students in Hong Kong. *Food Additives and Contaminants: Part B.* 1. (2) p. 93–99.
- [104] Zelinková, Z., Doležal, M., Velíšek, J. (2009 A): 3-Chloropropane-1,2-diol Fatty Acid Esters in Potato Products. *Czech J. Food Sci.* 27. (Special Issue) p. S421–S424.
- [105] Zelinková, Z., Doležal, M., Velíšek, J. (2009 B): Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in infant and baby foods. *Eur Food Res Technol* 228. p. 571–578.
- [106] Zelinková Z., Novotný, O., Schůrek, J., Velíšek, J., Hajšlová, J., Doležal, M. (2008): Occurrence of 3-MCPD fatty acid esters in human breast milk. *Food Additives & Contaminants Part A* 25. p. 669–676.
- [107] Zelinková, Z., Svejčková, B., Velíšek, J., Doležal, M. (2006): Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. *Food Additives and Contaminants* 23. (12) p. 1290–1298.
- [108] 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. p. 799–805.
- [109] Zulkurnain, M., Lai, O. M., Tan, S. C., Latip, R. A., Tan, C. P. (2013): Optimization of Palm Oil Physical Refining Process for Reduction of 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) Ester Formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61. p. 3341–3349.
- [110] AOCS Lipid library Oils&Fats Edible Oil Processing Deodorization (Wim De Greyt, Desmet-Ballestra Group S.A.) <http://lipidlibrary.aocs.org/> (Hozzáférés: 2016.02.10.)