

DOI: 10.18832/kp201802

3-MCPD Process Contaminant in Malt Procesní kontaminant 3-MCPD ve sladu

Renata MIKULÍKOVÁ, Zdeněk SVOBODA, Karolína BENEŠOVÁ, Sylvie BĚLÁKOVÁ
RIBM Plc, Malting Institute, Mostecká 7, CZ 614 00 Brno, Czech Republic
VÚPS, a. s., Sladařský ústav Brno, Mostecká 7, 614 00 Brno
e-mail: mikulikova@beerresearch.cz

Recenzovaný článek / *Reviewed Paper*

Mikulíková, R., Svoboda, Z., Benešová, K., Běláková, S., 2018: 3-MCPD process contaminant in malt. *Kvasny Prum.* 64(1): 6–9

3-MCPD (3-chloropropane-1,2-diol) is a process contaminant formed during food processing, namely protein hydrolysis. This substance can also occur in a number of foods produced without hydrolysis, e.g. thermally processed cereals (malt, bakery products). Precursors of 3-MCPD may be endogenous lipids of cereals and chloride ions. 3-MCPD is classified as a possible human carcinogen for which a tolerable daily intake (TDI) of 2 µg/kg of body weight was established. 3-MCPD content was studied in various kinds of malt. Analysis of 3-MCPD content in malt samples was performed by gas chromatography with a mass detector. The limit of detection of 3-MCPD content in the analyzed malt samples was 10 µg.kg⁻¹. The combined standard uncertainty of the method was 13%.

Mikulíková, R., Svoboda, Z., Benešová, K., Běláková, S., 2018: Procesní kontaminant 3-MCPD ve sladu. *Kvasny Prum.* 64(1): 6–9

Sloučenina 3-MCPD (3-chloropropan-1,2-diol) je procesní kontaminant vznikající při zpracování potravin, především při hydrolyze bílkovin. Tato látka se může vyskytovat v řadě dalších potravin vyrobených bez hydrolyzy, např. v tepelně upravených cereáliích (sladu, pečivu). Jako prekurzory vzniku 3-MCPD se zde pravděpodobně uplatňují endogenní lipidy obilovin a chloridové ionty. 3-MCPD je klasifikován jako možný lidský karcinogen, pro který byl stanoven tolerovatelný denní příjem (TDI) ve výši 2 µg/kg tělesné hmotnosti. Obsah 3-MCPD byl sledován v různých druzích sladu. Analýza obsahu 3-MCPD ve vzorcích sladu byla provedena metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem. Mez stanovení obsahu 3-MCPD v analyzovaných vzorcích sladu byla 10 µg.kg⁻¹. Kombinovaná standardní nejistota metody byla 13 %.

Keywords: 3-MCPD, malt, gas chromatography, mass spectrometry

Klíčová slova: 3-MCPD, slad, plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie

□ 1 INTRODUCTION

At present, high emphasis is placed on food quality and safety. Several toxic substances have been identified which do not naturally occur in food but which may arise in them during their technological and namely heat treatment. These are so-called process contaminants. 3-MCPD is one of these substances.

3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) is a colorless liquid with a pleasant aroma, easily soluble in water and ethanol, with a boiling point of 213 °C. Its relative molecular weight is 110.54 g.mol⁻¹ (WHO, 2013). It belongs to the group of chlorohydrins of glycerol or also chloropropanols. In addition to 3-MCPD, the most commonly occurring chloropropanols included 1,3-dichloro-2-propanol (1,3-DCP). However, 2-chloro-1,3-propanediol (2-MCPD) and 2,3-dichloro-1-propanol (2,3-DCP) were also found. In addition, monoesters and diesters of chloropropanols where one or two hydroxyl groups are acylated with a fatty acid residue (Patočka and Andělová, 2012) have been discovered in foods (Patočka and Andělová, 2012).

For the first time, 3-MCPD and other chloropropanols were discovered in protein hydrolyzate in 1978 (Velíšek and Hajšlová, 2009) and since then they have been investigated as potential carcinogens and mutagens (Kocourek and Hajšlová, 2007).

Chloropropanols are produced in foods that at the same time contain higher fat and salt contents, have low water activity and are exposed to higher temperatures (Kocourek and Hajšlová, 2007). Fats are the precursor to the formation of chloropropanols in food. In particular, these are three lipid components: triacylglycerols, phospholipids and glycerols. Chlorides, which are present in almost every food in the form of salt, are essential. The primary products of the reactions between these components are MCPD diesters, which are hydrolysed to MCPD monoesters. Reaction between MCPD esters and chlorides results in DCP esters and free chloropropanols are subsequently formed by hydrolysis of esters (Patočka and Andělová, 2012).

The highest amount of 3-MCPD was found in protein hydrolysates prepared by acid hydrolysis, i.e. in products such as soy or oyster sauce (Lee and Khor, 2015). It has also been established in a wide range of other foods such as biscuits, bakery products, coffee, meat and fish products, soups, smoked products and some traditional ingredients such as special dark malts, processed starches and meat extracts. In a lesser amount, chloropropanols are found also in melted and grilled cheeses and fermented salamis (Table 1).

□ 1 ÚVOD

V současné době je kladen vysoký důraz na kvalitu a bezpečnost potravin. Bylo zjištěno několik toxických látek, které se přirozeně v potravinách nevyskytují, ale které v nich mohou vznikát během jejich technologického a především tepelného zpracování. Jedná se o tzv. procesní kontaminanty. Jednou z takových látek je i 3-MCPD.

3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) je bezbarvá kapalina s příjemnou vůní snadno rozpustná ve vodě a etanolu s bodem varu 213 °C. Její relativní molekulová hmotnost je 110,54 g.mol⁻¹ (WHO, 2013). Patří do skupiny chlorhydrinů glycerolu nebo také chloropropanolů. Mezi nejčastěji se vyskytující chloropropanoly patří kromě 3-MCPD také 1,3-dichlor-2-propanol (1,3-DCP). Nalezeny byly ale i 2-chlor-1,3-propanediol (2-MCPD) a 2,3-dichlor-1-propanol (2,3-DCP). Dále byly v potravinách objeveny monoestery a diestery chloropropanolů, kde jsou jedna nebo dvě hydroxylové skupiny acylovány zbytkem mastné kyseliny (Patočka a Andělová, 2012).

Poprvé byly 3-MCPD a další chloropropanoly objeveny v bílkovinném hydrolyzátu v roce 1978 (Velíšek a Hajšlová, 2009) a od té doby jsou zkoumány jako potenciální karcinogeny a mutageny (Kocourek a Hajšlová, 2007).

Chloropropanoly vznikají v potravinách, které současně obsahují vyšší obsah tuků a soli, mají nízkou aktivitu vody a jsou vystavené působení vyšších teplot (Kocourek a Hajšlová, 2007). Prekurzorem pro vznik chloropropanolů v potravinách jsou tuky. Především to jsou tři lipidické složky: triacylglyceroly, fosfolipidy a glycerol. Nezbytná je přítomnost chloridů, které jsou v podobě soli přítomné téměř v každé potravine. Primárními produkty reakcí mezi těmito složkami jsou diestery MCPD, které se hydrolyzují na monoestery MCPD. Reakcí esterů MCPD s chloridy vznikají estery DCP a volné chloropropanoly následně vznikají hydrolyzou esterů (Patočka a Andělová, 2012).

Největší množství 3-MCPD bylo nalezeno v bílkovinných hydrolyzátech připravených kyselou hydrolyzou, tedy ve výrobcích jako sójová nebo ústřicová omáčka (Lee a Khor, 2015). Dále byl stanoven i v širokém spektru dalších potravin jako jsou sušenky, pekařské výrobky, káva, výrobky z masa a ryb, polévky, uzené výrobky a v některých tradičních přísadách jako jsou speciální tmavé slady, upravené škroby a extrakty masa. V menším množství se chloropropanoly nacházejí i v tavených a grilovaných sýrech a fermentovaných salámech (tab. 1).

Table 1 3-MCPD content in the individual foods (modified after Velíšek and Hajšlová, 2009)

Food	3-MCPD content ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Food	3-MCPD content ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
bread	<10-55	coffee	<9-19
bread crust	24-275	malt	<10-850
toast bread	20-679	smoked ham	<10-47
dough nuts	11-24	ham	<5-22
chips	<10-15	meat extracts	<10-14
crisps	15	mince beef	<10-71
smoked fish	<10-191	salamis	<10-69
cheeses	<10-95	modified starches	<10-488
fats, oils	<5-12	garlic (processed)	5-690

A large amount of 3-MCPD is found in the bread crust (up to 400 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). The reason is the high temperature to which this part of bread is exposed during baking. Similar situation is in the case for fried toasts, where a larger area is exposed to a higher temperature than unconventional bread and therefore there is a risk of higher 3-MCPD intake (Baer et al., 2010).

3-MCPD was found in roasted coffee and in larger quantities in instant coffee. The composition of grain, which naturally contains sodium chloride and lipids accounts for the production of 3-MCPD during roasting. (Baer et al., 2010)

3-MCPD can be found in roasted meat and meat products (salami, bacon, ham, etc.). 3-MPCD not formed if the meat is firstly cooked in water or steam. Very likely, a temperature above 100 °C and the absence of water is necessary for its production.

Study conducted in Germany found 3-MCPD in smoked meat. The amount of the contaminant in this case depended on the length of smoking and the type of wood used. In smoked products, 3-MCPD is formed from the so-called liquid smoke from the 3-hydroxyacetone precursor formed by the pyrolysis of cellulose (Baer et al., 2010; Velíšek and Hajšlová, 2009).

Malt products, such as malt grains, malt flour, malt extract, and products for dying and flavor additives contain a negligible amount of 3-MPCD. Presumably, contaminant is produced when drying at higher temperatures.

From the above overview, it is evident that 3-MCPD is present in all foods in not a negligible amount. For this reason, it is necessary to have a suitable analytical method for monitoring the 3-MCPD content in risky foods.

Although the structure of 3-MCPD is simple, its properties such as the absence of a suitable chromophore, high boiling point and low molecular weight make it difficult to perform the analysis. It is suitable to use gas chromatography with mass detection (GC/MS) with derivatization. The most used derivatives for this assay are cyclic derivatives formed by reaction with phenylboronic acid or butyl borate, derivatives with (heptafluorobutyl)imidazole (HFBI) or cyclic ketone derivatives (WHO, 2013).

2 MATERIAL AND METHODS

To determine the content of 3-MCPD in mass samples, an optimized gas chromatograph with a mass detector was used following a previous derivatization with phenylboronic acid.

2.1 Chemicals and instrumentation

3-MCPD (Sigma – Aldrich, USA), 3-MCPD-d5 (Sigma – Aldrich, USA), phenyl boronic acid (PBA), purum $\geq 97\%$ (Sigma – Aldrich, USA), sodium chloride, p.a. (Merck, Germany), acetone and hexane in HPLC purity (Sigma – Aldrich, Czech Republic), deionized water.

The 3-MCPD content in the analyzed samples was determined with the Trace GC Ultra Finnigan gas chromatograph combined with the Trace DSQ Thermo Finnigan mass detector. Separation was performed on a SLB-5MS capillary column (column length 60 m x 0.25 mm internal diameter, film thickness 0.25 mm, Supelco, USA), helium (purity 5.5) was used as the carrier gas.

2.2 Samples

Totally 22 samples of malt produced in malt houses in the Czech Republic were analyzed. Pale Pilsner malt – 8 samples, Munich malt

Tab. 1 Obsah 3-MCPD v jednotlivých potravinách (upraveno podle Velíšek a Hajšlová, 2009)

Potravina	Obsah 3-MCPD ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Potravina	Obsah 3-MCPD ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
chléb	<10-55	káva	<9-19
chlebová kůrka	24-275	slad	<10-850
tousty	20-679	uzená šunka	<10-47
koblihy	11-24	šunka	<5-22
hranolky	<10-15	masové extrakty	<10-14
brambůrky	15	mleté hovězí maso	<10-71
uzené ryby	<10-191	salámy	<10-69
sýry	<10-95	modifikované škroby	<10-488
tuky, oleje	<5-12	česnek (zpracovaný)	5-690

Velké množství 3-MCPD se nachází v chlebové kůrce (až 400 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Důvodem je vysoká teplota, které je vystavena právě tato část chleba během pečení. Podobné je tomu i u opékaných toustů, kde je ale vysoké teplotě vystavena větší plocha než u klasického chleba, a tudíž je zde riziko vyššího příjmu 3-MCPD (Baer et al., 2010).

3-MCPD byl nalezen v pražené kávě a ve větším množství v instantní kávě. Za tvorbu 3-MCPD během pražení je zodpovědné složení zrna, které přirozeně obsahuje chlorid sodný a lipidy. (Baer et al., 2010)

3-MCPD se může nacházet v pečeném masu a v masných výrobcích (salámy, slanina, šunky atd.). 3-MPCD se netvoří, pokud je maso upraveno vařením ve vodě nebo v páře. Pravděpodobně je pro jeho tvorbu nezbytná teplota nad 100 °C a nepřítomnost vody.

Další potravinou, ve které byl ve studii uskutečněna v Německu nalezen 3-MCPD, je uzené maso. Množství kontaminantu v tomto případě záviselo na délce uzení a na druhu použitého dřeva. U uzených výrobků vzniká 3-MCPD v tzv. tekutém kouři z prekurzoru 3-hydroxyacetonu, který vzniká při pyrolyze celulosy (Baer et al., 2010; Velíšek a Hajšlová, 2009).

Výrobky ze sladu jako jsou např. sladová zrna, sladová mouka, sladové extrakty a výrobky určené pro barvení a dochucování obsahují nezanedbatelné množství 3-MPCD. Kontaminant tady pravděpodobně vzniká při sušení za vyšších teplot.

Z uvedeného přehledu je zřejmé, že 3-MCPD se vyskytuje ve všech potravinách v nezanedbatelném množství. Z tohoto důvodu je nutné mít vhodnou analytickou metodu ke sledování obsahu 3-MCPD v rizikových potravinách.

Ačkoli má 3-MCPD jednoduchou strukturu, jeho vlastnosti jako je absence vhodného chromoforu, vysoký bod varu a nízká molekulová hmotnost, ztěžují provedení analýzy. Vhodné je použití spojení plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS) za použití derivatizace. Nejpoužívanější deriváty pro toto stanovení jsou cyklické deriváty vytvořené reakcí s kyselinou fenylboritou nebo butylboritou, dále deriváty s heptafluorobutylimidazolem (HFBI) nebo cyklické deriváty ketonů (WHO, 2013).

2 MATERIÁL A METODY

Ke stanovení obsahu 3-MCPD, po předchozí derivatizaci fenylborovou kyselinou, ve vzorcích sladu byla použita optimalizovaná metoda plynové chromatografie s hmotnostním detektorem.

2.1 Použité chemikálie a přístroje

3-MCPD (Sigma – Aldrich, USA), 3-MCPD-d5 (Sigma – Aldrich, USA), fenylborová kyselina (PBA), purum $\geq 97\%$ (Sigma – Aldrich, USA), chlorid sodný, p. a. (Merck, Německo), aceton a hexan v čistotě pro HPLC (Sigma – Aldrich, ČR), deionizovaná voda.

Pro stanovení obsahu 3-MCPD v analyzovaných vzorcích byl použit plynový chromatograf Trace GC Ultra Finnigan, kombinovaný s hmotnostním detektorem Trace DSQ Thermo Finnigan. Separace byla provedena na kapilární koloně SLB-5MS (délka kolony 60 m x 0,25 mm vnitřní průměr, tloušťka filmu 0,25 mm; Supelco, USA), jako nosný plyn bylo použito helium o čistotě 5.5.

2.2 Vzorky

Celkem bylo analyzováno 22 vzorků sladu vyrobeného ve sladovnách v České republice. Slad světlý plzeňský – 8 vzorků, slad mni-

– 4 samples, pale wheat malt – 2 samples, caramel pale – 4 samples and black malt – 4 samples.

2.3 Sample preparation for GC/MSD

Internal standard (3-MCPD-d5) and 30 ml of hexane / acetone mixture (1:1, v/v) were added to a milled sample of malt (about 5 g). The resulting mixture was homogenized with a rod homogenizer for 1 min and then extracted in an ultrasonic bath for 20 min. After extraction, the homogenate was quantitatively transferred to centrifuge tubes and centrifuged. The supernatant was transferred to a separating funnel containing 10 ml of water. After extraction, the lower aqueous layer was separated and the organic layer was re-extracted with 10 ml of water. The pooled aqueous extracts were evaporated in vacuum at 55 °C to dryness. The evaporation residue was dissolved in 2 ml of 20% sodium chloride solution. The sample was transferred to a 10 ml vial, 0.4 ml of PBA solution was added and the vial was sealed with a septum. Derivatization was carried out for 20 min at 90 °C. After cooling to room temperature, 2 ml of hexane was added and the sample was shaken. The hexane phase containing the 3-MCPD derivative was analyzed by GC/MS.

2.4 Sample analysis with GC/MSD

For the determination of the content of 3-MCPD derivatives in the analyzed samples, a Trace GC Ultra Finnigan gas chromatograph combined with the Trace DSQ Thermo Finnigan mass detector was used. The capillary column SLB-5MS (column length 60 m x 0.25 mm internal diameter, film thickness 0.25 mm) was used for separation. The injector temperature was 250 °C (splitless), column temperature was programmed from 80 °C (1 min) to 250 °C (37 min) with a gradient of 10 °C.min⁻¹. The helium carrier gas flow was 1.5 ml.min⁻¹, a sample injection of 1 ml. The mass selective detector worked in SIM mode, with positive electron impact (EI) ionization. Identification and quantification of 3-MCPD derivatives was performed on the basis of retention time and specific ions m/z 91, 147, 196 (3-MCPD) and m/z 93, 150, 201 (3-MCPD-d5). Ions m/z 91 and 196 (3-MCPD) and m/z 93 and 201 (3-MCPD-d5) were used for qualitative analysis. Quantification was performed using a calibration curve (ions m/z 147 (3-MCPD) and m/z 150 (3-MCPD-d5)).

3 RESULTS AND DISCUSSION

The prepared samples were analyzed on a gas chromatograph with a mass detector. Quantification was performed using a calibration curve (Fig. 1), which was linear in the range of 6.9–1030 µg.kg⁻¹ (r² = 0.9999). The linear range was sufficient to analyze real samples. The limit of quantification (LOQ) of 3-MCPD in malt samples analyzed by GC/MSD was 10 µg.kg⁻¹ and the limit of detection (LOD) of 3 µg.kg⁻¹. The sample extraction yield ranged from 75 to 80%. The combined standard uncertainty of the method was 13%. The 3-MCPD content in the analyzed samples is shown in Table 2.

The 3-MCPD content in malts moved in the interval of <10.0 – 95.0 µg.kg⁻¹. The 3-MCPD content in pale beers, Munich beers and wheat pale malts was under the LOD. These values were substantially lower than those reported in the literature (Velíšek and Hajšlová, 2009), this is probably caused by another malting technology. The values of 3-MCPD in caramel pale malts were in the interval of <10.0 – 15.0 µg.kg⁻¹. These values do not exceed the maximum limit for 3-MCPD in acid hydrolysates of proteins and soy sauces, which is 20 µg.kg⁻¹ of the product with 40% dry matter (ES, 2006). The highest 3-MCPD

chovský – 4 vzorky, slad pšeničný světlý – 2 vzorky, slad karamelový světlý – 4 vzorky a slad barvicí – 4 vzorky.

2.3 Příprava vzorků pro GC/MSD

K pomletému vzorku sladu (cca 5 g) byl přidán vnitřní standard (3-MCPD-d5) a 30 ml směsi hexan / aceton (1: 1, v / v). Vzniklá směs byla homogenizována 1 min tyčovým homogenizátorem a následně extrahována 20 min v ultrazvukové lázni. Po extrakci byl homogenát kvantitativně převeden do centrifugačních zkumavek a odstředěn. Supernatant byl přenesen do dělicí nálevky obsahující 10 ml vody. Po extrakci byla spodní vodná vrstva oddělena a organická vrstva byla znovu extrahována 10 ml vody. Spojené vodné extrakty byly odpařeny ve vakuu při teplotě 55 °C do sucha. Zbytek po odpaření byl rozpuštěn ve 2 ml 20% roztoku chloridu sodného. Vzorek byl přenesen do 10ml vialky, bylo přidáno 0,4 ml roztoku PBA a vialka byla uzavřena septem. Derivatizace probíhala 20 min při 90 °C. Po vychlazení na laboratorní teplotu byly přidány 2 ml hexanu a vzorek byl protřepán. Hexanová fáze obsahující derivát 3-MCPD byla analyzována GC/MS.

2.4 Analýza vzorků pomocí GC/MSD

Pro stanovení obsahu derivátů 3-MCPD v analyzovaných vzorcích byl použit plynový chromatograf Trace GC Ultra Finnigan, kombinovaný s hmotnostním detektorem Trace DSQ Thermo Finnigan. K separaci byla použita kapilární kolona SLB-5MS (délka kolony 60 m x 0,25 mm vnitřní průměr, tloušťka filmu 0,25 mm). Teplota injektoru byla 250 °C (splitless), teplota kolony byla naprogramována od 80 °C (1 min) do 250 °C (37 minut) s gradientem 10 °C.min⁻¹. Průtok nosného plynu helia byl 1,5 ml.min⁻¹, nástržik vzorku 1 ml.

Hmotnostně selektivní detektor pracoval v SIM módu, s pozitivní elektron impakt (EI) ionizací. Identifikace a kvantifikace derivátů 3-MCPD byla provedena na základě retenčního času a specifických iontů m/z 91, 147, 196 (3-MCPD) a m/z 93, 150, 201 (3-MCPD-d5). Ionty m/z 91 a 196 (3-MCPD) a m/z 93 a 201 (3-MCPD-d5) byly použity pro kvalitativní analýzu. Kvantifikace byla provedena pomocí kalibrační křivky (ionty m/z 147 (3-MCPD) a m/z 150 (3-MCPD-d5)).

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

Připravené vzorky byly analyzovány na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem. Kvantifikace byla provedena pomocí kalibrační křivky (obr. 1), která byla lineární v rozmezí 6,9 – 1030 µg.kg⁻¹ (r² = 0,9999). Lineární rozsah byl dostatečný pro analýzu reálných vzorků. Mez stanovení (LOQ) 3-MCPD ve vzorcích sladu metodou GC/MSD byla 10 µg.kg⁻¹ a mez detekce (LOD) 3 µg.kg⁻¹. Výtěžnost extrakcí vzorků se pohybovala v rozmezí 75 až 80 %. Kombinovaná standardní nejistota metody byla 13 %. Výsledky obsahu 3-MCPD v analyzovaných vzorcích uvádí tab. 2.

Obsah 3-MCPD ve sladech se pohyboval v intervalu <10,0 – 95,0 µg.kg⁻¹. Ve světlých plzeňských sladech, sladech mnichovských a ve sladech pšeničných světlých byl obsah 3-MCPD pod mezí stanovení. Tyto hodnoty jsou podstatně nižší, než uvádí literatura (Velíšek a Hajšlová, 2009) a tato skutečnost je pravděpodobně způsobena jinou technologií sladování. V karamelových světlých sladech byly hodnoty 3-MCPD v intervalu <10,0 – 15,0 µg.kg⁻¹. Což jsou hodnoty, které ani nepřekročí stanovený maximální limit pro množství

Table 2 3-MCPD content in the analyzed malt samples
Tab. 2 Obsah 3-MCPD v analyzovaných vzorcích sladu

Identifikace vzorku Sample identification	3-MCPD (mg.kg ⁻¹)
Pilsen pale malt Slad světlý plzeňský (n = 8)	<10.0
Munich malt Slad mnichovský (n = 4)	<10.0
Pale wheat malt Slad pšeničný světlý (n = 2)	<10.0
Caramel pale malt Slad Karamelový světlý (n = 4)	<10.0 – 15.0
Black malt Slad barvicí (n = 4)	55.0 – 95.0

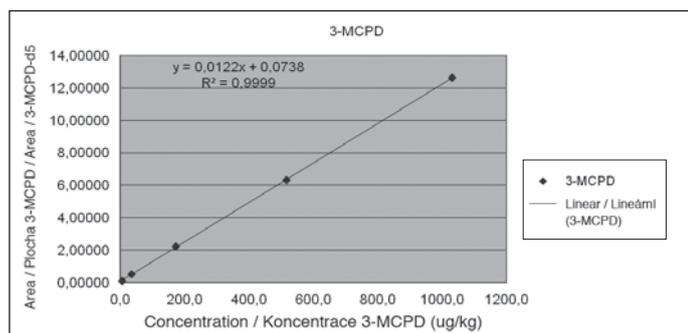


Fig. 1 Calibration curve 3-MCPD
Obr. 1 Kalibrační křivka 3-MCPD

values for black malts were 55.0 – 95.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, which corresponds to the results reported in the literature (Divinová et al., 2007).

4 CONCLUSIONS

In this study, the content of 3-MCPD in different types of malt was determined. These were pale malts (light Pilsen, Munich, wheat pale and caramel pale) and black malt. The assay was carried out using the GC/MSD method was used, before which 3-MCPD was derivatized with phenylboronic acid.

The presence of 3-MCPD was not confirmed in pale malts. High 3-MCPD content was determined only in black malts. These are products which are exposed to very high temperatures. The contaminant formation during roasting and its content in black malts can be minimized by selecting suitable conditions in the process of malt roasting.

3-MCPD is included in the 2A group as a potential human carcinogen. In 2001, the EFSA set a maximum daily intake (ADI) of 2.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ of body weight.

Currently the only existing legislative limit sets the maximum values for 3-MCPD in acid hydrolysates of proteins and in soy sauces of 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ of product with 40% dry matter (ES, 2006). However, the EU Commission issued the Recommendation No. 2014/661 on the monitoring of 2- and 3-MCPD levels and their esters in food, which demonstrates the importance of the issue not only in the Czech Republic but also within the EU (EU, 2014).

Since the malt in the final beer product is diluted in the rate from 1:10 (i.e. 1 kg of malt per 10 kg of product) to 1:100 (Basarova and Čepička, 1985; Basarova, 2010), the content of 3-MCPD in pale and black malts does not represent a potential hazard to consumers.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was co-financed by the institutional support of the Ministry of Agriculture of the Czech Republic (No. RO1916).

REFERENCES / LITERATURA

- Baer, I., De La Calle, B., Taylor, P., 2010: 3-MCPD in food other than soy sauce or hydrolysed vegetable protein (HVP). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(1): 443–456.
- Basařová, G., Čepička, J., 1985: *Sladařství a pivovarnictví*. 1. vyd. Praha: SNTL, 256 pp.
- Basařová, G., 2010: *Pivovarství: teorie a praxe výroby piva*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 863 s. ISBN 978-80-7080-734-7
- Divinová, V., Doležal, M., Velíšek, J., 2007: Free and Bound 3-Chloropropane-1,2-diol in Coffee Surrogates and Malts. *Czech J. Food Sci.*, 25(1): 39–47.
- ES, 2006: Evropská komise: Nařízení komise (ES) č. 1881/2006 ze dne 19. prosince 2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách.
- EU, 2014: Evropská komise: Doporučení komise (EU) č. 2014/661 ze dne 10. září 2014 o monitorování přítomnosti 2- a 3-monochloropropan-1,2-diolu (2- a 3-MCPD), 2- a 3-MCPD esterů mastných kyselin a glycidylesterů mastných kyselin v potravinách.
- Kocourek, V., Hajšlová, J., 2007: *Přehled aktuálních problémů v oblasti chemické bezpečnosti potravin*. Praha: Vědecký výbor fyto-

3-MCPD v kyselých hydrolyzátech bílkovin a v sójových omáčkách, který je 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ výrobku s 40 % sušiny (ES, 2006). Nejvyšší hodnoty 3-MCPD byly u barvicích sladů 55,0 – 95,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a korespondují s výsledky uváděnými v literatuře (Divinová et al., 2007).

4 ZÁVĚR

V této práci byl stanovován obsah 3-MCPD v různých typech sladů. Jednalo se o slady světlé (světlý pšeničný, mnichovský, pšeničný světlý a karamelový světlý) a slady barvicí. Pro analýzu byla použita metoda GC/MSD, před níž byl 3-MCPD derivatizován fenylborovou kyselinou.

Přítomnost 3-MCPD nebyla potvrzena ve světlých sladech. Vysoký obsah 3-MCPD byl stanoven pouze v barvicích sladech. Jedná se o výrobky, které jsou vystaveny velmi vysokým teplotám. Vznik kontaminantu při pražení a snížení jeho obsahu v barvicích sladech lze minimalizovat výběrem vhodných podmínek v procesu pražení sladu.

3-MCPD je na základě studií zařazen do 2A skupiny, jako potenciální lidský karcinogen. EFSA v roce 2001 stanovila maximální denní příjem (ADI) na 2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti.

V současné době existuje jediný legislativní limit, který stanovuje maximální hodnoty pro množství 3-MCPD v kyselých hydrolyzátech bílkovin a v sójových omáčkách 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ výrobku s 40 % sušiny (ES, 2006). Evropskou komisí však bylo vydáno doporučení komise EU č. 2014/661 o monitorování hladin 2- a 3-MCPD a jejich esterů v potravinách, což dokládá závažnost dané problematiky nejen v ČR, ale i v rámci EU (EU, 2014).

Vzhledem k tomu, že ředění sladu při výrobě finálního produktu piva se pohybuje od 1:10 (tj. 1 kg sladu na 10 kg produktu) do 1:100 (Basařová a Čepička, 1985; Basařová, 2010), nepředstavuje obsah 3-MCPD ve světlých a barvicích sladech potenciální nebezpečí pro spotřebitele.

PODĚKOVÁNÍ

Tato studie byla spolufinancována z institucionální podpory Ministerstva zemědělství ČR (č. RO1916).

- nitární a životního prostředí. Available also on: <http://www.phyto-sanitary.org/?link=cs/projekty/2007/>
- Lee, B., Khor, S., 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): 48–66.
- Patočka, J., Andělová, Š., 2012: Zdravotní rizika chloropropanolů v potravinách. *KONTAKT: Časopis pro ošetřovatelství a sociální vědy ve zdraví a nemoci*, 14(2): 185–199.
- Velíšek, J., Hajšlová, J., 2009: *Chemie potravin*. 2. rozš. a přeprac. 3. vyd. OSSIS, Tábor, 2009. 644pp. ISBN 978-80-86659-16-9.
- WHO, 2013: Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 101. Lyon: IARC Press, 2013. 596pp. ISBN 978-928-3213-246

Translated by Vladimíra Nováková
Manuscript received: 03/11/2017
Accepted for publication: 15/12/2017