

*Hanna Mojska, Iwona Gielecińska, Dorota Marecka,
Lucjan Szponar, Katarzyna Świdarska*

OGÓLNOPOLSKIE BADANIA ZAWARTOŚCI AKRYLOAMIDU W ŻYWNOSCI

Zakład Bezpieczeństwa Żywności Instytutu Żywności i Żywienia w Warszawie
Kierownik: dr n. roln. K. Stoś

W pracy oznaczono zawartość akryloamidu w 159 próbkach z 9 grup produktów spożywczych. Akryloamid oznaczono za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas z wykorzystaniem akryloamidu deuterowanego jako standardu wewnętrznego.

Akryloamid jest związkiem chemicznym, który od ponad pięćdziesięciu lat jest produkowany na skalę przemysłową jako substrat do syntezy polimerów poliakryloamidowych, stosowanych m.in. jako wypełniacze filtrów do uzdatniania wody przemysłowej i pitnej oraz w przemyśle papierniczym, tekstylnym i kosmetycznym (1). Działanie neurotoksyczne akryloamidu u ludzi stwierdzono w kilku przypadkach przemysłowego narażenia na ten związek (2). Dodatkowo w badaniach na zwierzętach wykazano m.in. działanie genotoksyczne i kancerogenne (3, 4). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem już w 1994 r. (5) uznała, że akryloamid jest związkiem potencjalnie rakotwórczym dla ludzi (grupa 2 A).

W kwietniu 2002 r. grupa szwedzkich naukowców ogłosiła, że akryloamid powstaje podczas termicznego przetwarzania żywności i jest obecny w smażonych oraz w pieczonych produktach z ziemniaków i zbóż (6). Obecnie wiadomo, że akryloamid w żywności powstaje w wyniku reakcji wolnej asparaginy z cukrami redukującymi (przede wszystkim glukozą i fruktozą) w wyniku reakcji *Maillarda*. Czynniki odgrywającymi istotną rolę w tworzeniu się akryloamidu w żywności jest temperatura obróbki termicznej ($> 120^{\circ}\text{C}$), niska wilgotność produktu i nieaktywna matryca np. skrobia (1, 7). Jak wynika z badań prowadzonych w Europie, przeciętna zawartość akryloamidu w żywności wynosi od <30 do ponad $3500 \mu\text{g}/\text{kg}$ produktu (8). Według danych gromadzonych i aktualizowanych przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (European Food Standard Agency – EFSA) najwyższa zawartość akryloamidu stwierdzana jest we frytkach (od $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ do $2600 \mu\text{g}/\text{kg}$) i chipsach ziemniaczanych ($50 \mu\text{g}/\text{kg}$ – $3500 \mu\text{g}/\text{kg}$). Ocenia się, że produkty dostarczające największe ilości akryloamidu w diecie, to: frytki i chipsy ziemniaczane, kawa, wyroby cukiernicze m.in. ciasteczka, biskopty, herbatniki oraz różnego rodzaju pieczywo, w tym chleb chrupki i tosty (9).

W Instytucie Żywności i Żywienia od 2004 r. prowadzone są ogólnopolskie badania zawartości akryloamidu w środkach spożywczych, będących głównym źródłem tego związku w diecie (10 – 12). Od października 2007 r. prowadzony jest w Polsce monitoring zawartości akryloamidu w żywności zgodnie z zaleceniem Komisji UE

w sprawie monitorowania jego poziomów w żywności (2007/331/EC), które wprowadza w krajach członkowskich monitorowanie poziomów akryloamidu w wybranych grupach środków spożywczych w latach 2007 – 2009 (13).

Celem badań była ocena zawartości akryloamidu w różnych grupach środków spożywczych pobranych na terenie całego kraju w latach 2004 – 2007.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki produktów spożywczych losowo pobrane na terenie całego kraju w latach 2004-2007. Łącznie przebadano 159 produktów, w tym:

- w 2004 r. – 24 próbki chipsów ziemniaczanych;
- w 2005 r. – 9 próbek frytek smażonych;
- w 2006 r. – 81 próbek, w tym frytki smażone – 14, płatki owsiane – 10, płatki kukurydziane – 10, krakersy – 10, paluszki – 11, ciasteczka – 10, biszkopty – 5 oraz pieczywo chrupkie – 11;
- w 2007 r. – 45 próbek, w tym chipsy ziemniaczane – 7, frytki smażone – 7, ciasteczka – 7, paluszki – 14 oraz płatki kukurydziane – 10.

Próbki do badań były pobierane przez pracowników stacji sanitarno-epidemiologicznych na terenie całego kraju. W latach 2004 – 2006 próbki były pobierane 2-krotnie w ciągu roku zgodnie z założeniami opracowanymi w Instytucie Żywności i Żywienia. Jedną próbkę stanowiły dwa opakowania handlowe produktu z tej samej partii produkcyjnej w ilości nie mniejszej niż 200 – 300 g w zależności od asortymentu.

W roku 2007 próbki do badań monitoringowych były pobierane zgodnie z zaleceniem Komisji UE z dnia 3 maja 2007 r. w sprawie monitorowania poziomów akryloamidu w żywności (2007/331/WE), które przewiduje dla Polski pobranie minimum 140 próbek z 10 kategorii żywności rocznie w celu oznaczenia zawartości akryloamidu. W przypadku 7 kategorii próbki mają być pobrane raz w roku, a jedynie w przypadku chipsów, frytek gotowych do spożycia oraz frytek jako półproduktów – 2-krotnie w ciągu roku (marzec i listopad). Wielkość próbek pobieranych do ww. badań powinna być zgodna z częścią B załącznika do rozporządzenia Komisji (WE) Nr 333/2007 z dnia 28 marca 2007 r. ustanawiającego metody pobierania próbek i metody analiz do celów urzędowej kontroli poziomów ołowiu, kadmu, rtęci, cyny nieorganicznej, 3-MCPD i benzo[a]pirenu w środkach spożywczych.

Próbkę w ilości 3 g, do której dodano standard wewnętrzny (d_3 -akryloamid), ekstrahowano wodą, bromowano, oczyszczano jak to opisano wcześniej (11).

Oznaczenie zawartości dibromowych pochodnych akryloamidu wykonano za pomocą chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu GCQ firmy Finnigan wyposażonego w detektor masowy z pułapką jonową oraz dozownik typu split/splitless. Próbkę w ilości 1 mm³ analizowano techniką MS/MS z wykorzystaniem EI (70 eV). Analizę zawartości akryloamidu prowadzono na kolumnie chromatograficznej (DB-35MS): dł. 30 m, śr. 0,25 mm, film 0,25 μm. Pierwszym krokiem było uzyskanie jonu prekursora m/z 152 pochodzącego od dibromopochodnej oraz 155

m/z pochodzącego od dibromopochodnej akryloamidu deuterowanego, a następnie w wyniku kolizji MS/MS, uzyskiwano jony potomne: m/z 152 → m/z 135 i m/z 155 → m/z 137. Stosunek pola powierzchni pod pikiem pochodzącym od jonów m/z 135 i m/z 137 był użyty do obliczeń ilościowych. Warunki analizy chromatograficznej:

- gaz nośny: He, przepływ gazu stały: 40 cm³/sek.
- program temperaturowy pieca: temp. nastrzyku 65°C, wzrost temp. 1°C przez 15 min. do 250°C, czas analizy 23,33 min., linia transferowa: 250°C, temp. źródła jonów: 180°C (11).

Identyfikacja badanych związków została przeprowadzona na podstawie czasów ich retencji i widma masowego. Wynik został przyjęty jako średnia z trzech równoległych oznaczeń.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wśród przebadanych 9 grup produktów spożywczych najwyższą przeciętną zawartość akryloamidu stwierdzono w chipsach ziemniaczanych (904 µg/kg) oraz krakersach (859 µg/kg). W pojedynczych próbkach produktów oznaczana zawartość akryloamidu wynosiła ponad 2000 µg/kg (krakersy) i ponad 3600 µg/kg (chipsy). Znacznie niższe zawartości akryloamidu stwierdzono w pieczywie chrupkim (430 µg/kg), paluszkach (344 µg/kg), frytkach smażonych (313 µg/kg), płatkach kukurydzianych (234 µg/kg). Nieco niższe wartości uzyskano dla ciasteczek (199 µg/kg) oraz biszkoptów (98 µg/kg). Najniższą zawartością akryloamidu wśród badanych przetworów zbożowych odznaczały się płatki owsiane, które zawierały średnio 23 µg/kg tej substancji, przy czym wartości te wahały się od 11 do 41 µg/kg w zależności od produktu (tab. I). Uzyskane wyniki zawartości akryloamidu dla badanych grup produktów spożywczych były zbliżone do danych z innych krajów.

Tab e l a 1. Zawartość akryloamidu w wybranych grupach produktów spożywczych losowo pobranych w Polsce w latach 2004–2007

Table 1. Acrylamide content in selected groups of food products, randomly collected from the Polish market between 2004 and 2007

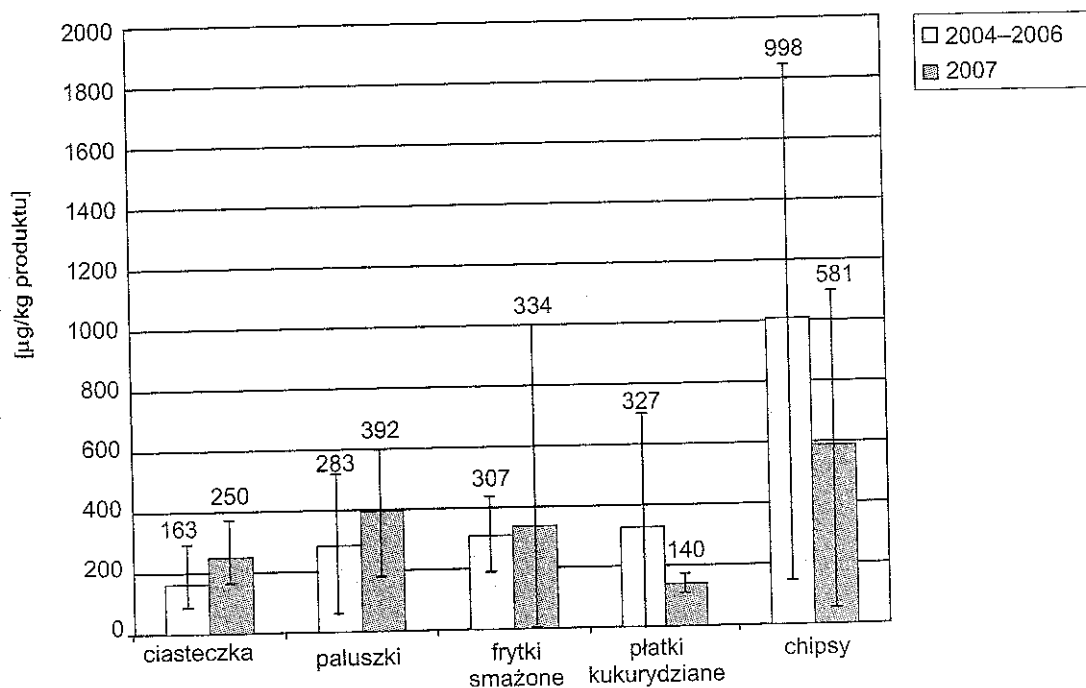
Grupa produktów	Liczba próbek	Zawartość akryloamidu (µg/kg)	
		x ± SD	zakres
płatki owsiane*	10	23 ± 8	11 ÷ 41
biszkopty	5	98 ± 51	58 ÷ 186
ciasteczka	17	199 ± 124	48 ÷ 455
paluszki	25	344 ± 221	71 ÷ 879
frytki smażone	30	313 ± 168	63 ÷ 799
płatki kukurydziane	20	234 ± 247	70 ÷ 1186
pieczywo chrupkie	11	430 ± 359	65 ÷ 1271
krakersy*	10	859 ± 423	566 ÷ 2017
chipsy ziemniaczane	31	904 ± 793	113 ÷ 3647

* Źródło: Mojska i współpr. (12)

Jak wynika z tab. I, wszystkie przebadane grupy produktów spożywczych odznaczały się dużym zróżnicowaniem zawartości akryloamidu w obrębie grupy. Największe zróżnicowanie stwierdzono dla płatków kukurydzianych (od 70 do 1186 µg/kg), a także pieczywa chrupkiego (od 65 do 1271 µg/kg) i chipsów ziemniaczanych (od 113 do 3647 µg/kg), najmniejsze natomiast w grupie płatków owsianych i krakersów. Czynnikiem

różnicującym zawartość badanego związku w produktach spożywczych z tej samej grupy był zarówno producent, jak również partia produktu. Różnice te, mogą świadczyć o wpływie zarówno surowca, receptury produktu, jak i zastosowanego procesu technologicznego na zawartość akryloamidu w produkcie finalnym. Wydaje się, że wpływ surowca (odmiany ziemniaków) ma szczególne znaczenie w przypadku produktów ziemniaczanych takich, jak chipsy i frytki. Jak wynika z danych literaturowych (14, 15) oraz badań własnych autorów (16), odmiany ziemniaków różnią się znacząco zawartością wolnej asparaginy. Z kolei na poziom cukrów redukujących w surowych ziemniakach wpływa temperatura ich przechowywania. Te dwa czynniki surowcowe: wolna asparagina i cukry redukujące mają podstawowy wpływ na powstawanie akryloamidu w produktach poddanych obróbce termicznej. W przypadku produktów zbożowych, wpływ ma zarówno zawartość asparaginy w surowcu, jak i czynniki recepturowe, takie jak np. zawartość środków spulchniających.

W roku 2007 w związku z prowadzeniem monitoringu zgodnie z zaleceniami UE ponownie oznaczono zawartość akryloamidu w 5 grupach produktów, które były przebadane w latach 2004–2006. Analiza statystyczna uzyskanych wyników wykazała, że w przypadku 3 grup produktów średnia zawartość akryloamidu oznaczona w 2007 r. była wyższa od 8,8 (frytki smażone) do 53,4% (ciasteczka) w porównaniu z wynikami z lat 2004–2007 (ryc. 1). W dwóch przypadkach stwierdzono znaczne obniżenie zawartości akryloamidu. W grupie chipsów ziemniaczanych powtórna analiza wykazała ponad 40% obniżenie zawartości tej substancji, natomiast w przypadku płatków kukurydzianych to obniżenie jest ponad 2-krotne. Różnice te jednak nie były istotne statystycznie, co może wynikać ze znacznego zróżnicowania zawartości akryloamidu w obrębie przebadanych grup



Ryc. 1. Porównanie średniej zawartości akryloamidu w wybranych grupach produktów spożywczych, przebadanych w latach 2004–2006^(*) i 2007 (n = 123).

Fig. 1. Comparison of average acrylamide content in selected groups of food products in 2004–2006 and 2007.

produktów spożywczych. Należy jednak zaznaczyć, iż w grupie płatków kukurydzianych przebadanych w 2007 r. nastąpiło znaczne zmniejszenie różnic pomiędzy wynikami dla poszczególnych próbek płatków. Zawartość akryloamidu wahała się w zakresie od 105 do 186 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Stwierdzone obniżenie zawartości akryloamidu w płatkach kukurydzianych oraz chipsach ziemniaczanych może świadczyć o tym, że producenci podjęli działania mające na celu obniżenie zawartości tego związku w produkcie finalnym.

Podsumowując należy stwierdzić, że przeciętna zawartość akryloamidu w losowo pobranych na terenie Polski 9 grupach produktów spożywczych wahała się od 23 do 904 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w zależności od grupy produktów, przy znacznym zróżnicowaniu w obrębie grupy. Uzyskane zawartości akryloamidu są zbliżone do poziomów stwierdzanych w innych krajach. Należy podkreślić, że przebadane zostały również produkty charakterystyczne dla Polski – typowe przekąski takie, jak krakersy oraz paluszki, gdzie zawartość akryloamidu jest znaczna. Należy zatem podejmować działania mające na celu obniżenie zawartości akryloamidu w produktach poprzez odpowiedni dobór surowców i modyfikację stosowanych procesów produkcji, a z drugiej strony edukowanie konsumentów, aby byli świadomi, jakie produkty należy wybierać, aby pobranie akryloamidu z ich dietą było jak najniższe.

H. Mojska, I. Gielecińska, D. Marecka, L. Szponar, K. Świdorska

ASSESSMENT OF ACRYLAMIDE LEVEL IN FOOD STUFFS IN POLAND

Summary

The aim of the study was to assess acrylamide content in 159 samples of nine groups of food products randomly collected in Poland in 2004 – 2007. The analysis was performed by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) using Finnigan GCQ instrument. Deuterium-labelled (d_3 labelled) acrylamide was used as internal standard. The highest level of acrylamide was observed in potato crisps and crackers (: 904 and 859 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively). The lowest level was found in oat flakes (23 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and in biscuits (98 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

PIŚMIENNICTWO

1. *Taeymans D. and Wood J.*: A review of acrylamide: An industry perspective on research, analysis, formation, and control. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2004; 44: 323-347. – 2. *He F.S., Zhang S.L., Wang H.L., Li G., Zhang Z.M., Li F.L., Dong X.M., Hu F.*: Neurological and electro-neuromyographic assessment of the adverse effects of acrylamide on occupationally exposed workers. *Scand. J. Work Environ. Health*, 1989; 15: 125–129. – 3. *Bull R.J., Robinson M., Laurie R.D., Stoner G.D., Greisiger E., Meier J.R.J., Stober J.*: Carcinogenic effects of acrylamide in Sencar and A/J mice, *Cancer Res.*, 1984; 44: 107–111. – 4. *Granath F.N., Vaca C.E., Ehrenberg L.G., Tornqvist M.A.*: Cancer risk estimation of genotoxic chemicals based on target dose and multiplicative model. *Risk Anal.*, 1999; 19: 309-320. – 5. International Agency for Research on Cancer: Some Industrial Chemicals. International Agency for Research on Cancer: Lyon, France 1994. <http://www.iarc.fr/ENG/Databases/index.php>. – 6. SNFA. Swedish National Food Administration. Information about acrylamide in food. <http://www.slv.se/engdefault.asp>. – 7. *Stadler R.H., Scholz G.*: Acrylamide: An update on current knowledge in analysis, levels in food, mechanisms of formation, and potential strategies of control. *Nutr. Rev.*, 2004; 62: 449-467. – 8. Acrylamide in food – Database of activities in the EU. <http://europa.eu.int/comm/food/fs/sfp/fcr/acrylamide/acryl.database.en.html>. – 9. 64th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food

Additives (JECFA): *Evaluation of certain food contaminants*. WHO Technical Report Series, No. 930, WHO 2005. – 10. *Mojska H., Gielecińska I., Szponar L., Chajewska K.*: Zawartość akryloamidu w chipsach ziemniaczanych w Polsce. *Roczn. PZH*, 2006; 57: 3, 243-249.

11. *Mojska H., Gielecińska I., Szponar L.*: Acrylamide content in heat-treated carbohydrate-rich foods in Poland. *Roczn. PZH*, 2007; 58: 345-349. – 12. *Mojska H., Gielecińska I., Szponar L.*: Badania nad zawartością akryloamidu w przetworach zbożowych z wykorzystaniem techniki GC-MS/MS. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość* (w druku). – 13. Zalecenie Komisji z dnia 3 maja 2007r. w sprawie monitorowania poziomów akryloamidu w żywności (2007/331/EC). – 14. *Pedreschi F., Kaack K., Granby K., Troncoso E.*: Acrylamide reduction under different pre-treatments in French fries. *J. Food Engineering*, 2007; 79: 1287-1294. – 15. *Pedreschi F., Kaack K., Granby K.*: Reduction of acrylamide formation in potato slices during frying, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 2004; 37: 679-685. – 16. *Mojska H., Gielecińska I., Marecka D., Klys W.*: Badania nad wpływem składników surowcowych i czynników technologicznych na poziom akryloamidu we frytkach ziemniaczanych, *Roczn. PZH* (w druku).

Adres: 02-903 Warszawa, ul. Powsińska 61/63.