

MINIMALIZÁCIA OBSAHU AKRYLAMIDU V POTRAVINÁCH

ZUZANA CIESAROVÁ

Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4,
824 75 Bratislava, Slovenská republika
ciesarova@vup.sk

Došlo 26.10.04, prijaté 10.6.05.

Kľúčové slová: akrylamid, Maillardova reakcia, asparagín,
bezpečnosť potravín, minimalizácia expozície

Obsah

1. Úvod
2. Charakteristika a použitie akrylamidu
3. Výskyt akrylamidu v potravinách
4. Expozícia akrylamidom z prostredia a potravín
 - 4.1. Nepotravinová expozícia
 - 4.2. Potravinová expozícia
5. Mechanizmus vzniku akrylamidu v potravinách
6. Minimalizácia obsahu akrylamidu v potravinách
7. Záver

1. Úvod

Zistenie prítomnosti nečakane vysokých koncentrácií akrylamidu v niektorých potravinách dennej spotreby, ktoré zverejnila Švédská národná potravinová správa (NFA)^{1,2} v apríli 2002, vyvolalo mimoriadne veľkú pozornosť odborníkov na bezpečnosť potravín, a to najmä preto, lebo akrylamid je podľa Medzinárodnej agentúry pre výskum rakoviny IARC (cit.³) klasifikovaný v skupine 2A ako „pravdepodobne karcinogénny pre ľudí“. Následne bola jeho prítomnosť v mnohých druhoch tepelne spracovaných potravín potvrdená aj ďalšími inštitúciami (UK FSA (cit.⁴), WHO/FAO (cit.⁵), Európska komisia⁶, FDA/JIFSAN (cit.⁷)). Keďže problematika výskytu tohto kontaminantu v potravinách je relatívne nová, relevantná odpoveď na otázku ohrozenia ľudského zdravia konzumáciou potravín, ktoré ho obsahujú, si vyžaduje komplexný multidisciplinárny prístup odborníkov na potraviny, analytikov, toxikológov i manažérov rizika. Výskyt akrylamidu v potravinách, mechanizmus jeho vzniku, možnosti jeho eliminácie alebo minimalizácie jeho obsahu v potravinách a odhad zdravotného rizika majú z tohto dôvodu vysokú prioritu vo výskume významných inštitúcií na celom svete.

V Európe tieto aktivity koordinuje Európska komisia⁸ spolu s EFSA (cit.⁹) a podľa ich údajov bolo v roku 2004 v desiatich tematických okruhoch zapojených 156 výskumných projektov. Európska komisia stanovila nasledovné ciele⁹:

- vývoj spoľahlivých metód na meranie akrylamidu vo všetkých maticiacich,
- objasnenie mechanizmu vzniku akrylamidu v modelových systémoch a v potravinách,
- objasnenie karcinogénneho pôsobenia akrylamidu u človeka,
- výskum vzťahu medzi príjmom akrylamidu z potravín a tvorbou glycidamid-DNA aduktov,
- epidemiologické štúdie výskytu rakoviny v populácii so známou expozíciou akrylamidu.

Problematikou akrylamidu sa zaoberajú aj ďalšie svetové inštitúcie ako WHO/FAO (cit.^{10,11}), JIFSAN (cit.¹²), Codex Alimentarius – CC FAC (cit.¹³), CIAA (cit.¹⁴) a ďalšie, podporu má aj v 6. rámcovom programe v projekte HEATOX (cit.^{15,16}), ako i v ďalších medzinárodných projektoch (ICARE (cit.¹⁷), COST 927 (cit.¹⁸) ai). O tom, že táto aktuálna téma je v súčasnosti predmetom intenzívneho štúdia, svedčia aj mnohé vedecké publikácie v renomovaných svetových časopisoch. Dostatočné množstvo informácií je nevyhnutne potrebné pre stanovenie odhadu rizika¹⁹ na základe ktorého je možné určiť limity na maximálny obsah akrylamidu v rizikových potravinách a navrhnúť technologické zmeny pri produkcii, spracovaní a skladovaní potravín s cieľom minimalizácie jeho obsahu.

Článok podáva prehľadné informácie o tejto aktuálnej tematike z hľadiska výskytu, expozície, mechanizmu vzniku a možnosti redukcie obsahu akrylamidu v potravinách.

2. Charakteristika a použitie akrylamidu

Akrylamid ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$) je priemyselne vyrábaná tuhá kryštalická látka používaná ako monomér na výrobu netoxického polyakrylamidu. Akrylamid je zlúčnina bez farby a vône, s teplotou topenia 84,5 °C. Je rozpustný vo vode, acetóne a etanole, má vysokú mobilitu v pôde a podzemných vodách, je biodegradovateľný^{20,21}. Samotný akrylamid má široké použitie vo vedeckom výskume, kde sa využíva jeho schopnosť selektívne modifikovať skupiny SH v štruktúrnych a funkčných proteínoch²¹.

Akrylamid môže byť potenciálne prítomný v životnom prostredí ako dôsledok antropogénnych, ale aj prirodzených procesov. Akrylamid je tiež zložkou cigaretového dymu²², čo indikuje jeho tvorbu počas zahrievania biologických materiálov.

Tabuľka I
Potraviny s najčastejším výskytom akrylamidu²⁷

Potravínové produkty	Počet vzoriek	Koncentrácia akrylamidu [µg.kg ⁻¹]	
		stredná hodnota	max. hodnota
<i>Cereálie a cereálne produkty</i>	3304	343	7834
Cereálie a cestoviny surové a varené	113	15	47
Cereálie a cestoviny spracované (opekané, smažené, grilované)	200	123	820
Produkty na báze cereálie, všetky	2991	366	7834
Chlieb a rožky	1294	446	3436
Pečivo a keksy	1270	350	7834
Raňajkové cereálie	369	96	1346
Pizza	58	33	763
<i>Ryby a morské produkty</i>	52	25	233
<i>Mäso a vnútornosti</i>	138	19	313
<i>Mlieko a mliečne produkty</i>	62	5,8	36
<i>Orechy a olejoviny</i>	81	84	1925
<i>Strukoviny</i>	44	51	320
<i>Hľuzoviny</i>	2068	477	5312
Zemiakové pyr/zemiaková kaša/varené zemiaky	33	16	69
Pečené zemiaky	22	169	1270
Zemiakové lupienky	874	752	4080
Zemiakové hranolky	1097	334	5312
Zemiakové krokety (mrazené)	42	110	750
<i>Stimulanty a ich analógy</i>	469	509	7300
Káva (výluh), hotová	93	13	116
Káva (mletá, instantná alebo pražená, nie výluh)	205	288	1291
Kávové extrakty	20	1100	4948
Bezkofeinová káva	26	668	5399
Kávoviny	73	845	7300
Kakaové produkty	23	220	909
Zelený čaj ("pražený")	29	306	660
<i>Cukrovinky a med (hlavne čokoláda)</i>	58	24	112
<i>Zelenina</i>	84	17	202
Surová, varená alebo konzervovaná	45	4,2	25
Tepelne spracovaná (opekaná, pečená, smažená, grilovaná)	39	59	202
<i>Ovocie čerstvé</i>	11	<1	10
<i>Ovocie sušené, smažené, tepelne spracované</i>	37	131	770
<i>Alkoholické nápoje (pivo, gin, víno)</i>	66	6,6	46
<i>Chuťové prísady a omáčky</i>	19	71	1168
<i>Sušené mlieko pre detskú výživu</i>	82	<5	15
<i>Detská výživa (konzervovaná, zaváraná)</i>	96	22	121
<i>Detská výživa (sušená)</i>	24	16	73
<i>Detská výživa (piškóty, sucháre atď.)</i>	32	181	1217
<i>Sušené potraviny</i>	13	121	1184

3. Výskyt akrylamidu v potravinách

Akrylamid sa v žiadnej forme nepridáva do potravín, a teda jeho prítomnosť v potravinách má iný pôvod. Môže to byť jednak kontamináciou z vonkajšieho prostredia, kontaktom s obalovými materiálmi alebo, čo sa ukázalo ako najpravdepodobnejšie, samotným vznikom akrylamidu počas tepelnej úpravy potravín.

Stopové množstvá akrylamidu v potravinách je možné zistiť po použití akrylamidových polymérov alebo kopolymérov počas technologického spracovania potravín alebo ako dôsledok ich použitia v obaloch na potraviny. Pre akrylamidové polyméry prichádzajúce do styku s potravinami je povolený obsah voľného akrylamidu najviac 0,2 %. Pre použitie polyakrylamidu na úpravu pitnej vody je povolený obsah voľného akrylamidu v ňom 0,05 % (USA)²³, v EÚ je limit zvyškového monoméru v polyakrylamide stanovený na 0,1 % (cit.²⁴). Obsah zvyškového akrylamidu je limitovaný v aditívnych látkach, vo vode na oplachovanie ovocia a zeleniny, v papierových obaloch na potraviny²⁵ aj v modifikovanom škrobe^{3,26}. Tieto zdroje vysvetľujú prítomnosť akrylamidu vo väčšine druhov potravín v rozsahu 15–350 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Je však nepravdepodobné, že by kontakt potraviny s materiálmi, resp. s vodou alebo pôdou obsahujúcou polyakrylamid, bol príčinou vysokých koncentrácií akrylamidu (až do 12 000 $\mu\text{g kg}^{-1}$) zistených najmä v tepelne spracovaných produktoch. Jedná sa o potraviny upravované pri teplotách vyšších ako 120 °C, teda pečením, smažením, grilovaním alebo mikrovlnným ohrevom, a to najmä tie, ktoré obsahujú zároveň proteíny a sacharidy (zemiakové a cereálne produkty, káva)^{1,2}. Monitorovaniu potravín obsahujúcich akrylamid sa venujú mnohé svetové laboratória a databáza takýchto potravín je priebežne aktualizovaná na internetových stránkach WHO/FAO – JIFSAN, EC – EFSA, FDA, FSA, IRMM ai. zameraných na akrylamid.

Hlavné skupiny potravín s výskytom akrylamidu sú uvedené v tabuľke I (zdroj JECFA 2005 (cit.²⁷)).

4. Expozícia akrylamidom z prostredia a potravín

Človek môže byť potenciálne vystavený nepotravinovej a potravinovej expozícii akrylamidom.

4.1. Nepotravinová expozícia

- z pracovného prostredia pri výrobe a použití polyakrylamidu, a to dermálnou absorpciou akrylamidového monoméru z roztoku alebo inhaláciou suchého monoméru alebo aerosolu akrylamidového roztoku počas výroby akrylamidu a polyakrylamidu a počas prípravy polyakrylamidových gélov v laboratóriu²³,
- z kozmetických prípravkov – obsah akrylamidu v kozmetických prípravkoch sa v posledných rokoch redukuje zo 100 mg kg^{-1} na úroveň pod 0,5 mg kg^{-1} .

Denný príjem z kozmetiky klesol v dôsledku týchto opatrení na 0,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti/deň²⁸,

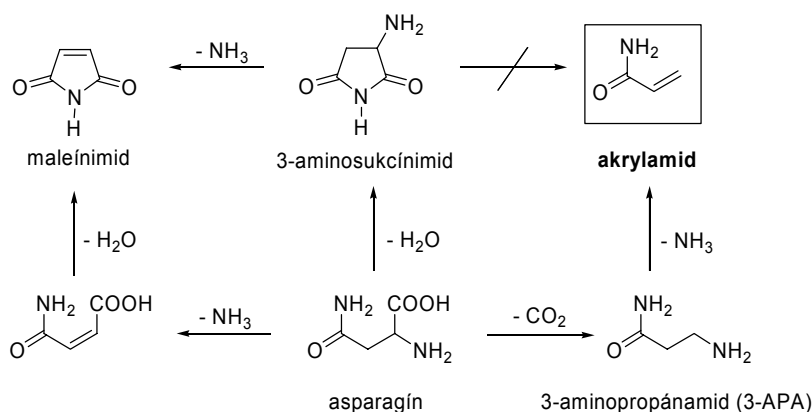
- z upravovanej pitnej vody po použití polyakrylamidových flokulantov. Priemerný denný príjem z tohto zdroja sa pohybuje okolo 3,6 ng kg^{-1} telesnej hmotnosti/deň²⁸,
- fajčenie – pri dennej spotrebe okolo 20 cigariet a obsahu 1–2 μg akrylamidu v jednej cigarete²³ môže príjem akrylamidu predstavovať 0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti/deň²⁸.

4.2. Potravinová expozícia

Expozícii akrylamidom z potravín je vystavená značná časť populácie, keďže potraviny, v ktorých sa akrylamid nachádza, tvoria asi jednu tretinu denného energetického príjmu²⁹. Aj keď je odhad denného príjmu akrylamidu zaťažený neistotou spôsobenou rozdielmi v jeho obsahu v rámci jednej komodity výrobkov – čo závisí od zloženia konkrétneho výrobku, spôsobu jeho spracovania a pod. – a spotrebou týchto potravín, ktorá široko varíruje regionálne i v rámci jednotlivých skupín obyvateľstva, podľa prvých údajov WHO (cit.⁵) bol odhad priemerného denného príjmu akrylamidu z potravín 0,3–0,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti. V najnovšej správe výboru JECFA (cit.²⁷) z februára 2005 sa uvádza, že po zohľadnení národných údajov zo 17 krajín, ktoré poskytli výsledky svojich pozorovaní, sa priemerný denný príjem akrylamidu v celej populácii odhaduje na 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti a pre vysoko zaťaženú skupinu asi 4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti. Táto skupina zahŕňa aj deti a mládež, čo súvisí jednak s ich nižšou telesnou hmotnosťou, jednak so stravovacími návykmi mládeže. V tomto prípade však treba brať do úvahy, že v nadväznosti na možné karcinogénne dôsledky je doba expozície pomerne krátka. Najväčší podiel na dennom príjme akrylamidu majú vo väčšine krajín nasledovné potraviny²⁷: zemiakové hranolky (16–30 %), zemiakové lupienky (6–46 %), káva (13–39 %), pečivo a kekсы (10–20 %) a chlieb a hrianky (10–30 %). Podiel všetkých ostatných potravín na celkovej expozícii akrylamidom je menej ako 10 %.

5. Mechanizmus vzniku akrylamidu v potravinách

Ako už bolo spomínané, k vzniku akrylamidu v potravinách dochádza počas tepelného spracovania potravín. Za hlavný mechanizmus vzniku akrylamidu je všeobecne považovaná reakcia medzi voľnou geneticky kódovanou neesenciálnou aminokyselinou asparagínom a karbonylovými zlúčeninami^{30–34} ako súčasť Maillardovej reakcie, ktorá patrí medzi najvýznamnejšie a zároveň najrozšírenejšie chemické reakcie prebiehajúce počas skladovania a spracovania potravín. Maillardova reakcia³⁵ predstavuje súbor reakcií redukujúcich sacharidov s aminozlúčeninami, v priebehu ktorých vzniká celý rad veľmi reaktívnych

Schéma 1. Termálna degradácia asparagínu³⁸

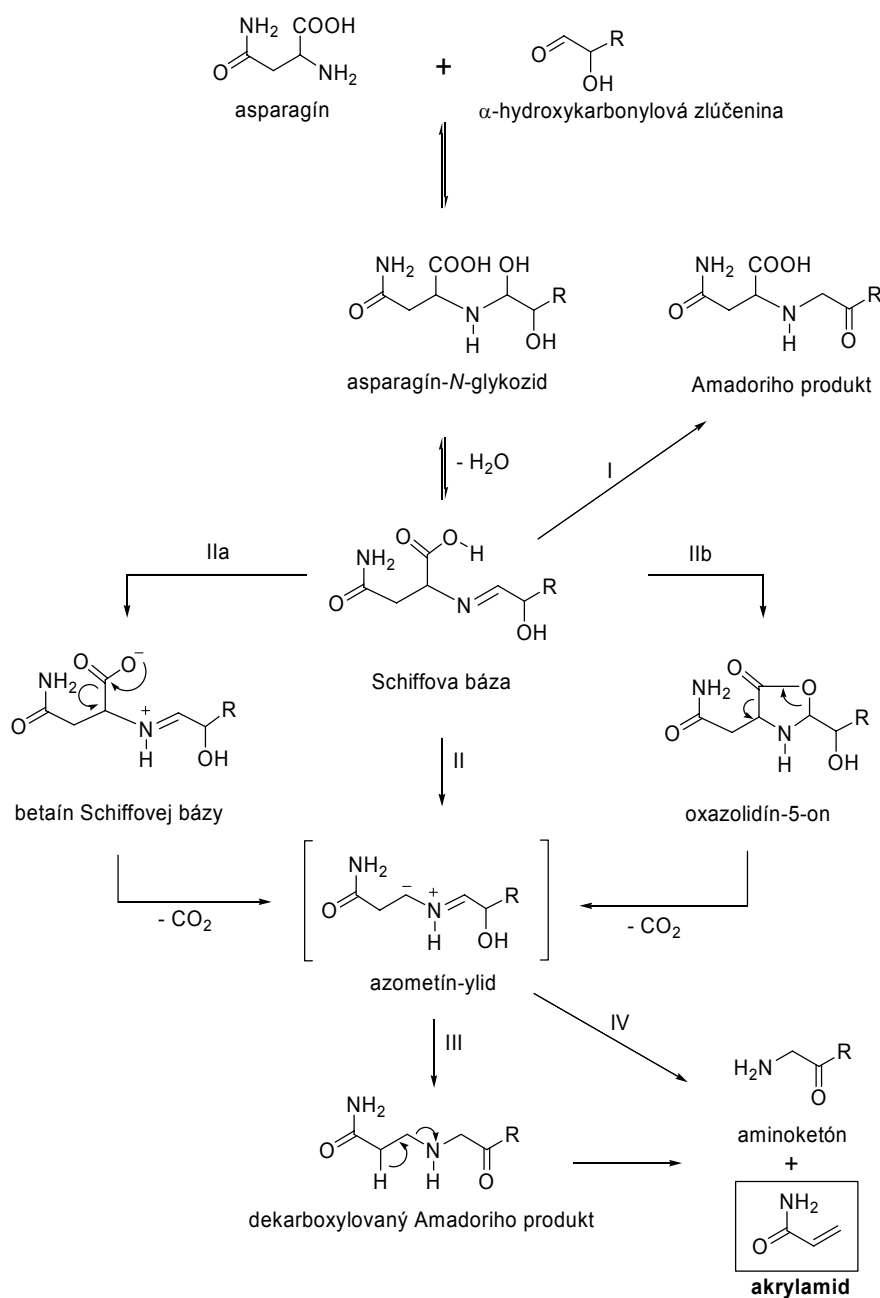
karbonylových zlúčenín, ktoré reagujú vzájomne a tiež s prítomnými aminoszlúčeninami. Sprievodným znakom týchto reakcií je vznik hnedých pigmentov, melanoidínov, a preto sa tieto reakcie nazývajú reakcie neenzymového hnednutia. Zároveň dochádza ku vzniku dôležitých žiaducich sensoricky aktívnych zlúčenín, ktoré dodávajú produktom charakteristické sfarbenie, chuť a vôňu, ale aj k tvorbe niektorých toxických zlúčenín s mutagénnymi a karcinogénnymi vlastnosťami.

Doterajšie štúdie poukázali na niekoľko možných ciest vzniku akrylamidu. Hoci termicky indukovanou dekarboxyláciou asparagínu na 3-aminopropánamid (3-APA) a následnou deamináciou môže vzniknúť akrylamid zo samotného asparagínu³⁶, prítomnosť redukujúcich sacharidov je nevyhnutná pre efektívnu konverziu asparagínu na akrylamid. Nasledujúce štúdie^{32,36} ukázali, že na tvorbe akrylamidu sa môžu podieľať akékoľvek karbonylové zlúčeniny a že asparagín sám uprednostňuje intramolekulárnu cyklizáciu³⁷ a tvorbu imidu (3-aminosukcínimid a následne maleínimid) pred dekarboxyláciou a tvorbou akrylamidu (schéma 1).

Mechanizmus vzniku akrylamidu z asparagínu v prítomnosti sacharidov má viacero alternatív. Mottram a spol.³¹ uvádzajú oxidatívnu dekarboxyláciu známu ako Streckerova degradácia, za vzniku Streckerovho aldehydu, ktorý po ďalších redukčných a dehydratačných krokoch môže konvertovať na akrylamid. Druhou možnosťou, ktorú publikovali Stadler a spol.³³, je vznik asparagín-*N*-glykozidu alebo Schiffovej bázy ako priameho prekursora akrylamidu. V podmienkach s nízkou vlhkosťou sú obidva tieto intermediáty relatívne stabilné. Vo vodnom prostredí môže Schiffova báza hydrolyzovať na prekursor alebo môže dôjsť k prešmyku na Amadoriho produkt, ktorý nie je efektívnym prekursorom tvorby akrylamidu (schéma 2 – dráha I)³⁹, čo je v súlade s nízkym výťažkom akrylamidu (menej ako 1 mol%). Finálna β -eliminácia^{30,31,33,37} je limitujúcim krokom a táto cesta tvorby akrylamidu je považovaná len za okrajovú (1–5 %) ³⁰.

V podmienkach s vyššou vlhkosťou Schiffova báza môže dekarboxylovať na stabilný azometín-ylid, ktorý po tautomerizácii vedie k vzniku dekarboxylovaného Amadoriho produktu³⁵ (schéma 2 – dráha II a III). Predpokladom pre túto reakciu je prítomnosť skupiny OH v β -pozícii k N-atómu. Yaylayan a spol.³⁷ poskytli ďalšie detaily tohto navrhovaného mechanizmu založeného na náchylnosti imínov (alebo Schiffových betainov) tvorených z aminoskyselín a aldehydov podliehať intramolekulárnej cyklizácii, pričom vzniká intermediát oxazolidín-5-on (schéma 2 – dráha IIb). Nízka energetická náročnosť dekarboxylácie tohto intermediátu umožňuje paralelnú cyklizáciu, ktorá konkuruje termálne indukovanej dekarboxylácii a tým podporuje tvorbu akrylamidu v zmesi sacharid/asparagín. K tvorbe akrylamidu dochádza buď priamo rozštiepením azometín-ylidu (schéma 2 – dráha IV) alebo jeho hydrolyzou za vzniku 3-APA^{30,40,41}. Zyzak a spol.³⁶ navrhli podobný mechanizmus dekarboxylácie imínu, ale bez toho, aby vznikal oxazolidín-5-on (schéma 2 – dráha IIa). Hoci dekarboxylovaný Amadoriho produkt môže vzniknúť za miernych podmienok, vyžaduje zvýšenú teplotu na rozštiepenie kovalentnej väzby C–N a tvorbu akrylamidu³⁷. Dekarboxylovaný Amadoriho produkt vzniknutý reakciou asparagínu s redukujúcimi sacharidmi je teda kľúčovým prekursorom akrylamidu. Oba dekarboxylované produkty (Schiffova báza aj Amadoriho produkt) môžu tvoriť akrylamid buď priamo alebo nepriamo cez 3-APA. Dekarboxylovaný Amadoriho produkt podlieha β -eliminácii iniciovanej sacharidovým zvyškom za vzniku 3-APA alebo 1,2-eliminácii iniciovanej aminokyselinovým zvyškom priamo za vzniku akrylamidu. Dekarboxylovaná Schiffova báza môže hydrolyzovať a uvoľňovať 3-APA, alebo tiež podliehať 1,2-eliminácii za priameho vzniku akrylamidu³⁸.

Okrem týchto možností bolo v ďalšej štúdií⁴² na modelovom systéme ukázané, že za určitých podmienok sa môže na tvorbe akrylamidu podieľať aj akroleín a kyselina akrylová po reakcii s asparagínom, k čomu môže dôjsť napr. v potravinách bohatých na lipidy.

Schéma 2. Mechanizmus tvorby akrylamidu z asparagínu v prítomnosti α -hydroxykarbonylových zlúčenín³⁹

Koncentrácie akrylamidu zistené v potravinách sú výsledkom rovnováhy reakcií vzniku a eliminácie. Eliminačné reakcie akrylamidu prebiehajú s veľkým počtom potravinových zložiek, ako sú napr. inherentné nukleofily (amíny a tioly), pričom dôležitú úlohu majú aj tepelné degradačné produkty sacharidov a škrobu. Rýchle eliminačné reakcie môžu byť vysvetlením nízkych hladín akrylamidu v niektorých typoch potravín, napr. v mäse⁴³. Hladina akrylamidu klesá aj po prekročení určitej teploty, pri-

čom sa predpokladá, že rýchlosť eliminácie je väčšia ako rýchlosť tvorby.

Štúdie so značenými zlúčeninami [$6\text{-}^{13}\text{C}$]glukózou a [$1\text{-}^{15}\text{N}$]asparagínom dokázali, že skelet akrylamidu je tvorený z asparagínu^{33,36}. Produkcia akrylamidu z iných aminokyselín (okrem glutamínu) nebola významná. Iné aminokyseliny prítomné alebo pridané do potravín, napr. glycín⁴⁴, môžu reagovať s redukujúcimi sacharidmi, čím v konečnom dôsledku znižujú hladinu vznikajúceho akryl-

amidu. Množstvo vzniknutého akrylamidu je závislé na dostupnosti redukujúcich sacharidov a asparagínu. Rýchlosť tvorby je aproximovaná z bimolekulárnych reakcií glukózy, resp. fruktózy s asparagínom^{45,46}, treba však brať do úvahy aj príspevok následných krokov, ktoré determinujú rýchlosť. Viacero štúdií poukázalo na vplyv typu sacharidu na celkový výťažok akrylamidu. Ketosacharidy (fruktóza) sú efektívnejšie v tvorbe akrylamidu pri relatívne nízkej teplote a nízkej vlhkosti v porovnaní s aldosa-
 charidmi (glukóza). Fruktóza je dvakrát reaktívnejšia ako glukóza a dokonca 15× reaktívnejšia ako laktóza^{43,45}. V modelových reakciách medzi aminokyselinami a glukózou bol dosiahnutý výťažok akrylamidu približne 0,1 % (cit.^{32,45}). Sacharóza ako neredukujúci sacharid neprispieva k tvorbe akrylamidu, čo môže byť dôležité pri redukcii akrylamidu v niektorých potravinách, napr. medovníkoch⁴⁷.

Na reakciách neenzymového hneďnutia sprevádzajúceho Maillardovu reakciu sa zúčastňujú aj ďalšie karbonylové zlúčeniny (aldehydy, ketóny, sacharidy, lipidy) a aminozlúčeniny (amoniak, alkylamíny, aminokyseliny, proteíny, peptidy a fosfolipidy) za vzniku veľkého množstva zlúčenín. Niektoré z týchto reakčných produktov obsahujúce tri uhlíkové jednotky (napr. akroleín, propanal, propánitril, propánamid a metylglyoxal) môžu byť prekursorami akrylamidu. Naproti tomu, oxidácia lipidov a škrob nehrajú významnú úlohu v tvorbe akrylamidu v potravinách^{48–50}. Akrylamid je vo všeobecnosti tvorený v potravinách bohatých na škrob, avšak vplyv škrobu je limitovaný viac fyzikálnymi ako chemickými vlastnosťami škrobu, napr. jeho vplyv na obsah sušiny. Zahrievaním lipidov v neprítomnosti sacharidov bol zdrojom dusíka amoniak uvoľnený deamináciou aminokyselín⁴². Tento alternatívny mechanizmus však zatiaľ nie je potvrdený v reálnom potravinovom systéme.

6. Minimalizácia obsahu akrylamidu v potravinách

Asparagín, glukóza a fruktóza sú teda považované za hlavné prekursorov tvorby akrylamidu, pričom asparagín so svojou amidovou skupinou tvorí základ molekuly akrylamidu. Z doteraz poznaného mechanizmu tvorby akrylamidu v tepelne upravovaných potravinách je možné uvažovať o spôsoboch eliminácie vzniku akrylamidu v potravinách buď cestou znižovania obsahu asparagínu alebo redukcii obsahu sacharidov, zásahom do mechanizmu elimináciou prekursorov alebo úpravou technologického procesu spracovania potravín. Výber spôsobu je podmienený mnohými faktormi (zachovanie senzorických a kvalitatívnych vlastností výrobku, mikrobiologická bezpečnosť, technologická náročnosť spracovania ai.). V cereálnych produktoch je limitujúcim krokom dostupnosť asparagínu, v zemiakových produktoch zase dostupnosť redukujúcich sacharidov⁴³.

V cereálnych výrobkoch je možné dosiahnuť nižšie hodnoty akrylamidu cestou selekcie obilovín s nízkym

obsahom asparagínu⁴⁸, ktorý je dominantnou aminokyselinou v pšeničnej múke (14–16 %) a ražnej múke (18–26 %) ^{51,52}. Ďalšou možnosťou je aplikácia enzýmu asparaginázy počas prípravy cesta (patentové prihlášky US-20040101607 (cit.⁵³) a US-20040058046 (cit.⁵⁴)), použitie hydrogénuhličitanu sodného⁵⁵ ako kypriaceho prostriedku namiesto hydrogénuhličitanu amónneho, ktorý urýchľuje tvorbu akrylamidu^{43,45,47}, ďalej aplikácia sacharózy namiesto invertného sirupu⁵⁵, prípadne acetylácia asparagínu na *N*-acetyl-asparagín, čím sa predíde tvorbe *N*-glykozidových intermediátov, z ktorých sa tvorí akrylamid⁴⁸. Kombináciou niektorých z týchto postupov sa dá dosiahnuť ešte výraznejší efekt⁵⁵.

Zemiaky majú síce relatívne vysoký obsah asparagínu (38–40 % z celkového obsahu voľných aminokyselín)^{41,51}, ale jeho koncentrácia je relatívne konštantná. Väčší zásah do potenciálnej tvorby akrylamidu umožňuje regulácia obsahu redukujúcich sacharidov. Nižší obsah akrylamidu v zemiakových výrobkoch môže byť dosiahnutý selekciou kultivarov s nízkym obsahom sacharidov a so správnym pomerom glukózy a fruktózy⁴⁸, ale aj dodržaním technologických podmienok pri zbere, skladovaní a spracovaní zemiakov. Kultivary zemiakov s nízkym obsahom redukujúcich sacharidov majú aj nízky potenciál tvorby akrylamidu. Vplyvom skladovania však dochádza k významnej zmene. Zníženie teploty pod 8 °C má za následok dramatický nárast potenciálnej tvorby akrylamidu spôsobený prudkým nárastom obsahu redukujúcich sacharidov⁵⁶. Ďalším technologickým krokom na odstránenie asparagínu a sacharidov z povrchu očistených zemiakov je blanžirovanie a premývanie v horúcej alebo studenej vode⁵⁷. Teplotný režim spracovania výrobkov je takisto dôležitý, pretože tvorba akrylamidu sa začína pri teplote nad 100 °C a s rastúcou teplotou v rozmedzí 120 až 210 °C sa zvyšuje, ale zároveň stúpa aj rýchlosť degradácie^{43,45,58}. To znamená, že niektoré vzorky obsahujú viac akrylamidu pri vysokých teplotách, zatiaľ čo iné naopak.

Zaujímavé sú údaje týkajúce sa kávy. Obsah akrylamidu v káve závisí od druhu, šarže, podmienok praženia, v prípade rozpustnej kávy aj od podmienok extrakcie a sušenia⁵⁹. Rozsah teplôt praženia od 220 do 250 °C, doba a rýchlosť praženia podstatne ovplyvňujú senzorické vlastnosti kávy, ktoré sú charakteristické pre jednotlivé kávové produkty. Priemerný obsah akrylamidu v praženej zrnkovej káve sa pohybuje v rozsahu 170–351 µg kg⁻¹ (cit.⁴⁸). Pri relatívne nízkej koncentrácii akrylamidu v zrnách praženej kávy je vysoký príspevok kávy v expozícii akrylamidom (približne jedna tretina denného príjmu⁶⁰) spôsobený relatívne vysokou spotrebou kávy. Pri porovnaní dvoch druhov zelenej kávy (Robusta a Arabica) je všeobecne vyšší obsah akrylamidu v káve typu Robusta, čo súvisí s mierne vyššou koncentráciou voľného asparagínu v tomto type kávy⁶¹. Akrylamid v káve je tvorený na začiatku procesu praženia kávových zŕn^{39,48}. Na rozdiel od iných tepelne spracovaných potravín, pri ktorých s vyššou teplotou i dobou tepelného pôsobenia stúpa aj obsah akrylamidu, silnejšie pražené kávy majú nižší obsah akrylamidu (cca 5 µg l⁻¹ výluhu) ako stredne alebo slabšie pražené (cca

10 $\mu\text{g l}^{-1}$ výluhu)³⁹. Súvisí to s eliminačnými reakciami, ktoré prevládajú ku koncu dlhšie trvajúceho praženia kávy pri vyšších teplotách. Možnosti na zníženie obsahu akrylamidu sú v prípade kávy značne obmedzené, jednak je to úzky rozsah obsahu asparagínu v kávových zrnách (30–90 $\mu\text{g}/100 \text{ mg}$)⁶¹, nezávislosť obsahu akrylamidu od koncentrácie sacharidov v zelených zrnách, jednak špecifickosť procesu spracovania kávy, v ktorom už malá zmena má veľký dosah na senzorické vlastnosti a kvalitu kávy⁶². Pozoruhodné je, že obsah akrylamidu počas skladovania kávy pri izbovej teplote nie je stabilný a dochádza k 40–60 % stratám⁶¹, ale vzhľadom k tomu, že čerstvosť kávy patrí medzi základné atribúty jej kvality, ani tento fakt neposkytuje vhodnú možnosť na zníženie obsahu akrylamidu v káve.

Na redukciu obsahu už vzniknutého akrylamidu bolo v modelových systémoch použitých viacero spôsobov⁴⁸, napr. kyslá alebo enzýmová hydrolyza amidovej skupiny akrylamidu na kyselinu akrylovú a amoniak, polymerizácia akrylamidu na netoxický polyakrylamid pôsobením UV žiarenia, radiácie alebo voľnými radikálmi prítomnými vo fenolických zlúčeninách, flavonoidoch, Maillardových produktoch (melanín), tryptofane, v niektorých mastných kyselinách (kyselina arachidónová) a pod., reakcia akrylamidu so skupinou SH aminokyselín, esterov, peptidov a proteínov, úprava pH kyselinou citrónovou počas pečenia a smaženia⁶³. Tieto postupy však majú vážne obmedzenia v reálnych systémoch, pretože priamo zasahujú do kvality výrobku. Zatiaľ je málo preskúmané použitie antioxidantov pri redukcii obsahu akrylamidu v potravinách. V doteraz publikovaných výsledkoch je popísaný pozitívny vplyv prídavku rozmarínu³², kyseliny askorbovej a jej solí⁶⁴. Prídavok fenolických antioxidantov nemal pozitívne účinky na zníženie koncentrácie akrylamidu⁶⁵. Asi 50% zníženie obsahu akrylamidu bolo dosiahnuté aplikáciou zmesi korenia obsahujúceho flavonoidy⁶⁶. Je to pravdepodobne spôsobené antioxidačnými vlastnosťami flavonoidov a ich reakciami so zlúčeninami podieľajúcimi sa na tvorbe akrylamidu v potravinovej matrici, ale mechanizmus pôsobenia nebol zatiaľ popísaný.

Úsilie o minimalizáciu obsahu akrylamidu našlo odzvu v mnohých krajinách. Napr. v Nemecku bola zavedená tzv. signálna hodnota pre kategórie potravinových výrobkov, ktoré patria medzi 10 % produktov s najvyšším obsahom akrylamidu^{67,68}. Pre každú z týchto kategórií bola fixne stanovená signálna hodnota, ktorá predstavuje 90 percentil obsahu akrylamidu v danej kategórii výrobkov. Pomocou tejto hodnoty je možné porovnať obsah akrylamidu v danom výrobku v rámci kategórie jemu podobných výrobkov. Cieľom tejto kategorizácie je dynamická a progresívna redukcia obsahu akrylamidu v priemyselne spracovaných výrobkoch, ktorá vyvíja tlak najmä na producentov. Ukázalo sa však, že pre mnohé výrobky tento zjednodušený prístup nie je vhodný a rýchle stanovenie fixných hodnôt nie je možné. Kvôli variabilite používaných surovín, agronomických a technologických faktorov a komplexnosti celého procesu spracovania potravín jednoduché praktické a ekonomické riešenie vlastne neexistuje. Pokrok v tejto oblasti je vždy kompromisom medzi

kvalitou výrobku, jeho akceptovateľnosťou spotrebiteľmi a potenciálnou hrozbou „neznámeho“ kontaminantu⁶².

7. Záver

Problematica akrylamidu, kontaminantu s karcinogénnymi účinkami vznikajúceho počas tepelnej úpravy potravín, vyvolala živý ohlas v zainteresovaných vedeckých, výrobných a spotrebiteľských kruhoch i v inštitúciách zodpovedných za bezpečnosť potravín. Odhadovaná priemerná expozícia akrylamidom z konzumácie potravín 1 μg na 1 kg telesnej hmotnosti denne pochádza predovšetkým z potravín na zemiakovej (hranolky, lupienky, placky) a cereálnej báze (chlieb, hrianky, müsli, cestoviny, pečivo, medovníky) a významný podiel na expozícii tvorí káva. Doterajšie úsilie o zníženie expozície akrylamidom cestou redukcie jeho koncentrácie v potravinách prinieslo najvýznamnejší pokrok v sektore zemiakových výrobkov⁶⁹, kde bola dosiahnutá redukcia obsahu akrylamidu o 50 až 80 %. Pri pekárenských výrobkoch sa zníženie obsahu akrylamidu týkalo len malého počtu komodít, nie však bežne rozšírených potravín (chlieb, káva). Možno očakávať, že po ďalších opatreniach, ako sú selekcia vhodných kultivarov, správne skladovanie zemiakov, dodržanie miernych podmienok spracovania zemiakových i cereálnych výrobkov počas výroby, v zariadeniach spoločného stravovania i v domácnostiach a širšej informovanosti spotrebiteľov o odporúčaní redukcie konzumácie kritických potravín, je možné dosiahnuť zníženie expozície na asi 20 až 40 μg akrylamidu denne pre všetkých spotrebiteľov, ďalšie zníženie je veľmi problematické⁶⁸. Reálny úspech minimalizácie zaťaženia obyvateľov akrylamidom veľmi závisí od prístupu zodpovedných inštitúcií k podpore optimalizačného procesu. Stále totiž zostávajú nezodpovedané otázky týkajúce sa detailného mechanizmu vzniku akrylamidu, merania expozície, jeho toxického pôsobenia v ľudskom organizme a relevantných epidemiologických štúdií. Informácie z týchto oblastí sú nevyhnutné, aby bolo možné určiť mieru skutočného rizika, stanoviť vhodný spôsob na jeho elimináciu a tieto informácie komunikovať v priemyselnom odvetví, oblasti gastronómie aj v celej populácii.

Z o z n a m s k r a t i e k

3-APA	3-aminopropánamid
CCFAC	Codex Committee on Food Additives and Contaminants
CIAA	Confederation of the EU Food and Drink Industries
EFSA	European Food Safety Authority
FAO/WHO	UN Food and Agriculture Organisation / World Health Organisation
FDA	Food and Drug Administration
FSA	Food Standard Agency
IARC	International Agency for Research of Cancer

IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
JECFA	Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
JIFSAN	US Joint Institute for Food Safety and Applied Nutrition
NFA	Swedish National Food Administration

LITERATÚRA

- Tareke E., Rydberg P., Karlsson P., Eriksson S., Tornqvist M.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 4998 (2002).
- Swedish National Food Administration – *Information about acrylamide in food – Mechanisms of formation and influencing factors during heating of foods*. Report from Swedish Scientific Expert Committee (2002). <http://www.slv.se/engdefault.asp>, stiahnuté 13.1.2003.
- IARC. Acrylamide. TA: IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans PG 1994; 60.
- FSA: *Study confirms acrylamide in food*. <http://www.food.gov.uk/news/>, stiahnuté 29.5.2003.
- FAO/WHO: *Consultation on the Health Implications of Acrylamide in Food*, Geneva, 25–27 June 2002. http://www.who.int/fsf/Acrylamide/Acrylamide_index.htm, stiahnuté 13.1.2003.
- European Commission: *Opinion of the Scientific Committee on Food on new findings regarding the presence of acrylamide in food*. SCF/CS/CNTM/CONT/4, 3 July 2002. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index_en.html, stiahnuté 13.1.2003.
- FDA/CFSAN – *FDA Draft Action Plan for Acrylamide in Food* – February 24, 2003. <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/acrylpla2.html>, stiahnuté 19.5.2003
- European Commission: *Food and Feed Safety* http://europa.eu.int/comm/food/food/chemicalsafety/contaminants/acryl_database_en.htm, stiahnuté 14.10.2004.
- EFSA: *Workshop on Acrylamide Formation in Food*, 17 November 2003, Brussels. http://www.efsa.eu.int/science/ahawdocuments/330/other_01_acrylamide_report_annex_en1.pdf, stiahnuté 3.5.2004.
- WHO/FAO: *Food Safety*. <http://www.who.int/foodsafety/chem/en/>, stiahnuté 13.1.2003.
- FAO/WHO: *Seminar on Acrylamide in Food*, Tanzania 2003. <http://www.fao.org/es/ESN/jecfa/acrylamide/program.htm>, stiahnuté 19.5.2003.
- JIFSAN/FDA: *2004 Acrylamide in Food Workshop*, Chicago 2004. <http://www.jifsan.umd.edu/acrylamide2004.htm>, stiahnuté 14.10.2004.
- Codex Alimentarius Commission: *Discussion Paper on Acrylamide*, Rotterdam 2004. http://europa.eu.int/comm/food/fs/ifsi/eupositions/ccfac/ccfac_04366_item15i_en.pdf, stiahnuté 14.10.2004.
- CIAA: *White Paper on Acrylamide*, Brussel 2003. <http://www.ciaa.be/uk/documents/publications/acrylamide.htm>, stiahnuté 14.10.2004.
- HEATOX: http://www.slv.se/templates/Heatox/Heatox_default_8424.asp, stiahnuté 14.10.2004.
- Hellenas K. E., Abramsson-Zetterberg L., Skog K.: *J. AOAC Int.* 88, 242 (2005).
- ICARE: <http://www.ctnc.es:81/noticias/pdf/AGROCSIC/Acrilamida.pdf>, stiahnuté 14.10.2004.
- COST 927: <http://www.if.csic.es/proyectos/cost927/index.htm>, stiahnuté 14.10.2004.
- Slayne M. A., Lineback D. R.: *J. AOAC Int.* 88, 227 (2005).
- OSHA – Occupational Safety and Health Administration, U.S Department of Labor: *Acrylamide*. <http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/organic/org021/org021.html>, stiahnuté 13.1.2003.
- EPA – *Acrylamide*. <http://www.epa.gov/iris/subst/0286.htm>, stiahnuté 25.2.2004.
- Smith C. J., Perfetti T. A., Rumble M. A., Rodgman A., Doolittle D. J.: *Food Chem. Toxicol.* 38, 371 (2000).
- CERHR *Reproductive and Developmental Toxicity of Acrylamide*, 2004: http://cerhr.niehs.nih.gov/news/acrylamide/final_report.pdf, stiahnuté 15.10.2004.
- EU: *European Union Risk Assessment Report: Acrylamide*. <http://dx.doi.org/10.1023/B:EJEP.0000006642.47761.1f>, stiahnuté 25.2.2004.
- EC: *Opinion on the Results of the Risk Assessment of Acrylamide (Human Health and the Environment)*, EINECS No.201-173-7. Brussels, 6–7 March 2001. http://www.europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out88_en.html, stiahnuté 4.12.2003.
- EC: *Opinion of the Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products Intended for Consumers Concerning Acrylamide Residues in Cosmetics*, SCCNFP, 30 September 1999. http://www.europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sccp/out95_en.html, stiahnuté 4.12.2003.
- JECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 64th meeting, Rome 8–17 Feb. 2005, http://www.fao.org/es/ESN/jecfa/whatisnew_en.stm, stiahnuté 5.3.2005
- Madle S., Broschinski L., Mosbach-Schulz O., Schoning G., Schulte A.: *Bundesgesundheitsbl. Gesundheitsforsch. Gesundheitsschutz* 46, 405 (2003).
- FAO/WHO: *Seminar on Acrylamide in Food: Tanzania*, March 2003. <http://www.fao.org/es/ESN/jecfa/acrylamide/petersen/sld017.htm>, stiahnuté 14.10.2004.
- JIFSAN: *2004 Acrylamide in Food Workshop*, Chicago, April 2004. http://www.jifsan.umd.edu/presentations/acry2004/acry_2004_wg1_report.pdf, stiahnuté 15.10.2004.
- Mottram D. S., Wedzicha B. L., Dodson A. T.: *Nature* 419, 448. (2002).
- Becalski A., Lau B. P.-Y., Lewis D., Seaman S. W.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 802 (2003).

33. Stadler R. H., Blank I., Varga N., Robert F., Hau J., Guy P. A., Robert M. C., Riediker S.: *Nature* 419, 449 (2002).
34. Weishaar R., Gutsche B.: *Dtsch. Lebensm. Rundschau* 98, 397 (2002).
35. *Maillard Reaction in Food Chemistry and Medical Sciences: Update for the Postgenomic Era*. S. Horiuchi, N. Taniguchi, F. Hayase, T. Kurata, T. Osawa (Eds), International Congress Series 1245. Elsevier Science, Amsterdam 2002.
36. Zyzak D. V., Sanders R. A., Stojanovic M., Tallmadge M., Eberhart B. L., Ewald D. K., Gruber D. C., Morsch T. R., Strothers M. A., Rizzi G. P., Villigam M. D.: *J. Agric. Food Chem.* 52, 4782 (2003).
37. Yaylayan V. A., Wnorowski A., Perez Locas C.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 1753 (2003).
38. Yaylayan V. A., Stadler R. H.: *J. AOAC Int.* 88, 262 (2005).
39. Studer A., Blank I., Stadler R. H.: *Czech J. Food Sci.* 22, 1 (2004).
40. Stadler R. H., Robert F., Riediker S., Varga N., Davidek T., Devaud S., Goldmann T., Hau J., Blank I.: *J. Agric. Food Chem.* 52, 5550 (2004).
41. Granvogl M., Jezussek M., Koehler P., Schieberle P.: *J. Agric. Food Chem.* 52, 4751 (2004).
42. Yashuhara A., Tanaka Y., Hengel M., Shibamoto T.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 3999 (2003).
43. Biedermann M., Noti A., Biedermann-Brem S., Mozzetti V., Grob K.: *Mitt. Lebensm. Hyg.* 93, 668 (2002).
44. Brathen E., Kita A., Knutsen S. H., Wicklund T.: *J. Agric. Food Chem.* 53, 3259 (2005).
45. Biedermann M., Grob K.: *Mitt. Lebensm. Hyg.* 94, 406 (2003).
46. Amrein T. M., Bachmann S., Noti A., Biedermann M., Barbosa M. F., Biedermann-Brem S., Grob K., Keiser A., Realini P., Escher F., Amado R.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 5556 (2003).
47. Amrein T. M., Schönbächler B., Escher F., Amado R.: *J. Agric. Food Chem.* 52, 4282 (2004).
48. Friedman M.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 4504 (2003).
49. Mestdagh F., Meulenaer B., Peteghem C., Cromphout C., Thas O.: *Czech J. Food Sci.* 22, 11 (2004).
50. Stadler R. H., Verzeznassi L., Varga N., Grigorov M., Studer A., Riediker S., Schilter B.: *Chem. Res. Toxicol.* 16, 1242 (2003).
51. Doyle E.: *Reported free asparagine levels in foods*: Jan. 2003. <http://www.wisc.edu/fri/briefs/asparagine1102.pdf>, stiahnuté 13.5.2003.
52. Elmore J. S., Koutsidis G., Dodson A. T., Mottram D. S., Wedzicha B. L.: *J. Agric. Food Chem.* 53, 1286 (2005).
53. Zyzak D. V.: U.S. 20040101607, <http://www.uspto.gov/patft/>, stiahnuté 27.5.2004.
54. Zyzak D. V.: U.S. 20040058046, <http://www.uspto.gov/patft/>, stiahnuté 25.3.2004.
55. Vass M., Amrein T. M., Schönbächler B., Escher F., Amado R.: *Czech J. Food Sci.* 22, 19 (2004).
56. Noti A., Biedermann-Brem S., Biedermann M., Grob K., Albisser P., Realini P.: *Mitt. Lebensm. Hyg.* 94, 167 (2003).
57. Grob K., Biedermann M., Biedermann-Brem S., Noti A., Imhof D., Amrein T. M., Pfefferle A., Bazzocco D.: *Eur. Food Res. Technol.* 217, 185 (2003).
58. Biedermann M., Biedermann-Brem S., Noti A., Grob K.: *Mitt. Lebensm. Hyg.* 93, 653 (2002).
59. Bagdonaitė K., Murkovic M.: *Czech J. Food Sci.* 22, 22 (2004).
60. SFOPH: <http://www.bag.admin.ch/verbrau/lebensmi/Acrylamid/e/index.htm>, stiahnuté 4.12.2003.
61. CIAA: *Acrylamide Status Report*, Brussel 2004. http://europa.eu.int/comm/food/food/chemicalsafety/contaminants/ciaa_en.ppt, stiahnuté 1.2.2005.
62. Taeymans D., Wood J., Ashby P., Blank I., Studer A., Stadler R. H., Gondé P., Van Eijck P., Lalljie S., Lingnert H., Lindblom M., Matissek R., Muller D., Tallmadge D., O'Brien J., Thompson S., Silvani D., Whitmore T.: *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44, 323 (2004).
63. Jung M. Y., Choi D. S., Ju J. W.: *J. Food Sci.* 68, 1287 (2003).
64. Rydberg P., Eriksson S., Tareke E., Karlsson P., Ehrenberg L., Tornqvist M.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 7012 (2003).
65. Vatter D. A., Shetty K.: *Innovative Food Sci. Emerging Technol.* 4, 331 (2003).
66. Fernandez S., Kurppa L., Hyvonen L.: *Innovations Food Technol.* 18, 24 (2003).
67. EC: *European Commission Workshop*, 20–21 Oct. 2003. [http://europa.eu.int/comm/food/chemicalsafety/contaminants\(acryl:guidance.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/chemicalsafety/contaminants(acryl:guidance.pdf), stiahnuté 13.1.2004.
68. BVL: *Concept of minimising acrylamide contents in foodstuffs*. <http://www.bvl.bund.de/acrylamid/concept.htm>, stiahnuté 14.10.2004.
69. Grob K.: *J. AOAC Int.* 88, 253 (2005).

Z. Ciesarová (*Food Research Institute, Priemysel'ná 4, 824 75 Bratislava, Slovakia*): **Minimization of Acrylamide Content in Food**

The occurrence of toxic acrylamide in heat-treated food has caused a boom of activities associated with the research of food-borne contaminants. The presence of acrylamide in food, estimation of the exposure, the mechanism of its formation, and minimization of acrylamide content in potato products, cereals and coffee as well as new approaches to acrylamide reduction are the main topics of the article.