

## NÁSTROJE ZNIŽOVANIA AKRYLAMIDU V CEREÁLNYCH VÝROBKOCH TOOLS FOR ACRYLAMIDE MITIGATION IN CEREAL PRODUCTS

*Kristína Kukurová, Lucie Marková, Alena Bednáriková, Zuzana Ciesarová*

### ABSTRAKT

Acrylamide is a naturally occurring food processing contaminant with potentially carcinogenic impact on human health. It is formed in cereal products during their heating at temperatures above 120 °C primarily from amino acid asparagine and reducing sugars are the main precursors. A final content of acrylamide in food may be influenced at individual processing lines by: agronomic factors, recipe modification, processing conditions or final preparation of cereal products. Presented contribution provides an overview of acrylamide mitigation strategies in cereal products based on recent update of The European Food and Drink Federation (CIAA) “Acrylamide Toolbox” document in comparison and further discussion with related research outputs of VÚP Food Research Institute in Bratislava.

**Key words:** acrylamide, cereal product, mitigation strategies

---

### ÚVOD

Akrylamid je chemická zlúčenina so známymi toxickými vlastnosťami zaradená ako karcinogén do skupiny 2B podľa klasifikácie Medzinárodnej agentúry pre výskum rakoviny **IARC (1994)**. **Hogervorst et al. (2008)** a **Olesen et al. (2008)** popísali priamy súvis medzi konzumáciou potravín bohatých na akrylamid so zvýšeným výskytom rakoviny maternice, vaječníkov, prsníka a obličiek. Akrylamid vzniká v potravinách prirodzene ako procesný kontaminant počas ich tepelného spracovania počas pečenia, praženia alebo grilovania. Dominantne sa akrylamid tvorí v procese Maillardových reakcií z aminokyseliny asparagín a redukujúcich sacharidov. Teplom indukovaný vznik voľného monoméru akrylamidu bol identifikovaný v širokom sortimente potravín. Najvyšším obsahom akrylamidu sa vyznačujú predovšetkým zemiakové pečené a vyprážené výrobky, ale taktiež sladké cereálne výrobky, cereálne výrobky dennej spotreby ako chlieb a pečivo a v nezanedbateľnom množstve bol akrylamid stanovený v káve a kávovinách. Cereálne výrobky predstavujú významný zdroj tejto zdraviu škodlivej látky napriek jej nižšiemu obsahu v porovnaní so zemiakovými výrobkami, pretože celkový príspevok k potravinovej expozícii akrylamidom z cereálnych výrobkov je vo vyváženej strave relevantný, a to predovšetkým u populácie detí a mládeže. Vzhľadom na možné zdravotné riziká súvisiace s príjmom akrylamidu z potravín Svetová zdravotnícka organizácia FAO/WHO odporúča výrobcov potravín minimalizovať vznik tejto látky vo svojich výrobkoch. Výsledky vedeckého výskumu sú aktualizované a spracované vo forme odporúčaní pre priemyselné využitie v dokumente, ktorý vydáva Konfederácia výrobcov potravín a nápojov (**CIAA, 2009**) pod názvom “Acrylamide Toolbox”. Cieľom prezentovaného príspevku je zhrnúť doterajšie poznatky a výsledky výskumu a skúšobnej priemyselnej aplikácie Výskumného ústavu potravinárskeho v oblasti možných spôsobov znižovania obsahu akrylamidu v cereálnych výrobkoch v súlade s odporúčaniami podľa tohto európskeho dokumentu.

### MATERIÁL A METODIKA

Cereálne vzorky perníkov (priemyselná výroba), keksov (**AACC metóda 10-54**) a rosquillas (**Kukurová et al., 2009 c**) boli pripravené na základe jednotlivých receptúr bližšie popísaných v jednotlivých publikáciách, resp. podľa postupu výrobcu.

Na stanovenie akrylamidu v jednotlivých vzorkách cereálnych výrobkov bola použitá metóda kvapalinovej chromatografie s hmotnostnou detekciou LC-ESI-MS-MS (Agilent Technologies Series 1200, USA) podľa postupu uvedeného v publikácii **Ciesarová et al.**

(2009 a) po jednoduchej vodnej extrakcii a preextrakcii vozriek do etylacetátu. Problematika predúpravy vzoriek je bližšie diskutovaná v príspevku **Bednáriková, Ciesarová, Kukurová (2009)**.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledný obsah akrylamidu možno ovplyvňovať na jednotlivých úrovniach technologického spracovania cereálneho výrobku: (i) agronomickými faktormi, (ii) úpravou receptúry, (iii) podmienkami spracovania výrobku alebo (iv) finálnou úpravou výrobku.

### *Agronomické faktory: obsah sacharidov*

Odstránenie hlavných prekursorov akrylamidu, ku ktorým patria najmä redukujúce sacharidy ako glukóza a fruktóza a aminokyselina asparagín predstavuje účinný nástroj eliminácie výsledného obsahu akrylamidu v hotovom výrobku. Redukujúce sacharidy sú vo všeobecnosti jedným z kľúčových substrátov tvorby akrylamidu v tepelne spracovaných výrobkoch. V prípade niektorých druhov cereálnych výrobkov sa však na základe jednotlivých štúdií ukázalo, že všeobecne odporúčané nahradenie glukózy a fruktózy sacharózou nemusí mať za následok zníženie výslednej koncentrácie akrylamidu, ak bola ako kypriaca látka použitá sodná soľ (**Ciesarová et al., 2009 a**).

### *Agronomické faktory: Obsah asparagínu*

Bolo preukázané, že pre výslednú elimináciu akrylamidu v cereálnych výrobkoch je nevyhnutné znížiť vstupnú koncentráciu aminokyseliny asparagín (**CIAA, 2009**). Obsah asparagínu v múke závisí od odrody, ale aj klimaticko-pôdných podmienok pestovania. V súčasnosti je výskum zameraný na šľachtenie odrôd so zníženým obsahom tejto aminokyseliny (**Ciesarová et al., 2008**).

### *Receptúra: kypriace látky*

Hydrogénuhličitan amónny je bežne používanou kypriacou látkou najmä pri príprave perníkov, pretože zabezpečuje charakteristický vzhľad, textúru a arómu výrobku. V súčasnosti sa preferuje úplné alebo aspoň čiastočné nahradenie tejto prísady inými, prevažne sodnými alebo draselnými alternatívami, vzhľadom na to, že sa jedná o výrazný akcelerátor tvorby akrylamidu. Mechanizmus účinku  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  je založený vo zvýšenej tvorbe sacharidových fragmentov (glyoxálu a metylglyoxálu), ktoré rýchlejšie reagujú s asparagínom (**CIAA, 2009**). Vo vzorkách priemyselne spracovaných perníkov bol pozorovaný výrazný pokles obsahu akrylamidu (z 1200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  na 70  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), avšak výsledný produkt sa vyznačoval netypickou svetlou farbou a vysokou intenzitou slanej chuti (**Kukurová et al., 2009 b, Ciesarová et al., 2009 b**).

### *Receptúra: prídavok minoritných látok*

Táto úprava zahŕňa prídavok látok, ktoré prednostne reagujú so substrátmi akrylamidu, čo vedie k zníženému obsahu tejto zdraviu škodlivej látky vo výslednom produkte, resp. upravujú prostredie tak, aby sa spomalila samotná reakcia tvorby akrylamidu. Tu môžeme zaradiť prídavok iných aminokyselín ako napr. glycín, prípadne jednomocných a dvojmocných kationov anorganických solí (prevažne sodných a vápenatých solí), ktorých mechanizmus účinku spočíva jednak v zabránení tvorbe Schiffových báz ako medziproduktov Maillardových reakcií (**Gökmen, Şenyuva, 2007**) a polymerizácii už vzniknutého akrylamidu (**Kolek et al., 2007**). Vplyv vybraných anorganických solí bol podrobne sledovaný v práci **Kukurová et al. (2009 a)**. Prídavok 0,1  $\mu\text{mol}/\text{g}$  chloridu vápenatého do modelovej cereálnej zmesi mal za následok zníženie výsledného obsahu akrylamidu takmer o 90 %. Výrazný eliminačný účinok (nad 75 %) bol sledovaný aj pri prídavku ďalších anorganických solí ako

pyrofosfát sodný alebo dihydrogénfosforečnan sodný a draselný (pravdepodobne zmenou pH cesta). Jednotlivé aplikácie sú však limitované vplyvom na výsledné organoleptické vlastnosti hotového produktu, čo je predmetom ďalšieho výskumu.

*Receptúra: pH*

Prídavok vybraných organických kyselín, ako napr. kyseliny citrónovej alebo vínnej, v koncentrácii do 0,5 % môžu viesť k zníženiu výsledného obsahu akrylamidu v dôsledku zníženia pH prostredia a vytvorenia podmienok menej vhodných pre tvorbu akrylamidu. Nevýhodou uvedenej aplikácie je tiež nežiaduci vplyv na výslednú svetlú farbu a kyslú chuť výrobku. Zároveň môže dochádzať k zvýšenej tvorbe iných škodlivých látok ako napr. 3-MCPD (3-monochlórpropándiolu) (CIAA, 2009).

*Receptúra: zriedenie*

Pojem zriedenie receptúry zahŕňa také technologické úpravy, ktoré majú za následok zníženie obsahu prekursorov akrylamidu alebo odstránenie známych akcelerátorov na minimum. V tejto súvislosti je známe, že prídavok pražených orieškov alebo niektoré druhy sušeného ovocia (napr. slivky a hrušky) obsahujú významný podiel akrylamidu. Taktiež zvýšený podiel celozrnnej múky síce prispieva k výslednej kvalite výrobku z výživového hľadiska, ale na druhej strane spôsobuje nárast obsahu akrylamidu. V tomto zmysle je potrebné uvažovať o kompromise a zhodnotení rizika a benefitu výsledného opatrenia. V prípade cereálnych výrobkov sa prevažná časť akrylamidu tvorí na povrchu, preto sa významná redukcia celkovej koncentrácie akrylamidu môže dosiahnuť aj vhodne zvoleným tvarom a veľkosťou výrobku (CIAA, 2009).

*Spracovanie: Fermentácia*

Samotné odstátie cesta môže mať za následok zmeny vo výslednom obsahu akrylamidu v produkte (vo väčšine prípadov bol sledovaný nárast zapríčinený uvoľnením viazaného asparagínu). Počas fermentácie cesta dochádza k znižovaniu obsahu prekursorov akrylamidu (redukujúcich sacharidov aj aminokyseliny asparagín), čo v konečnom dôsledku vedie k zníženej tvorbe tohto procesného kontaminantu počas tepelného spracovania výrobku až o 50 % (CIAA, 2009).

*Spracovanie: teplota pečenia a obsah vody*

Rýchlosť tvorby akrylamidu počas pečenia cereálnych výrobkov závisí výrazne od obsahu vody v ceste a zvoleného teplotno-časového profilu spracovania. Vhodné je nastaviť podmienky spracovania tak, aby bol pri požadovanej konečnej vlhkosti (z dôvodu zabezpečenia súdržnosti) výrobok menej prepečený. Inovatívne zariadenia tepelného spracovania cereálnych výrobkov ako sú viac-zónové pece (so striedaním zohrevu a chladenia počas pečenia), resp. alternatívne technologické postupy, napr. infračervený zohrev, pečenie parou a pod. boli úspešne odskúšané na elimináciu akrylamidu v hotovom výrobku (CIAA, 2009).

*Spracovanie: prídavok asparaginázy*

Aplikácia enzýmu asparagináza je veľmi účinným nástrojom znižovania obsahu akrylamidu v cereálnych výrobkoch. Účinok enzýmu je založený na konverzii hlavného prekursora akrylamidu, aminokyseliny asparagín, na kyselinu asparágovú, z ktorej sa už počas tepelného spracovania potravín akrylamid netvorí. V niektorých druhoch sladkého pečiva ako sú napríklad šišky, je možné dosiahnuť takmer úplnú elimináciu tejto zdraviu škodlivej látky už pri prídavku 100 U enzýmu /kg cesta, resp. múky (Kukurová et al., 2009 c). Nespornou výhodou enzymatickej eliminácie akrylamidu je to, že neovplyvňuje výsledné organoleptické

vlastnosti hotového výrobku. Aktivita enzýmu je závislá od pH prostredia (optimum účinku má v neutrálnej oblasti), obsahu vody v ceste a teploty inkubácie (so zvyšujúcou sa teplotou aktivita narastá, ale pri 70 °C sa už enzým degraduje) (Hendriksen et al., 2009). Z tohto dôvodu treba vhodne optimalizovať podmienky spracovania. Zvýšením koncentrácie enzýmu na 1000 U/kg a predĺžením času inkubácie na 48 h (pri teplote miestnosti) bolo možné dosiahnuť viac ako 97 % elimináciu akrylamidu v priemyselne vyrábaných vzorkách perníkov bez vplyvu na výsledné organoleptické vlastnosti produktu (Kukurová et al., 2009 b).

*Konečná príprava: farba výrobku (spotrebiteľské preferencie)*

Zníženie teplotného profilu (najmä teploty) spracovania cereálnych výrobkov je efektívnym, avšak v mnohých prípadoch neakceptovateľným opatrením z dôvodu zmeny farby a textúry výrobkov. V experimentálnych vzorkách rosquillas sme znížením teploty z 200 °C na 180 °C počas fritovania dosiahli 50 % redukciu obsahu akrylamidu. Vzorky boli svetlejšie, avšak v tomto prípade prijateľné pre spotrebiteľa (Ciesarová et al., 2009).

## ZÁVER

Na základe jednotlivých štúdií medzi najúčinnnejšie nástroje eliminácie akrylamidu v cereálnych výrobkoch môžeme odporúčať náhradu amónnych kypriacich látok ich sodnými alternatívami do najvyššie prípustnej miery. Finančne náročnejším, ale spoľahlivým zákrokom je aplikácia L-asparaginázy, ktorá pri vhodne zvolených podmienkach inkubácie zabezpečuje prakticky úplnú elimináciu akrylamidu v cereálnych výrobkoch. Na modelových vzorkách sa účinným ukazuje aj znižovanie akrylamidu prídavkom jednomocných a dvojmocných kationov anorganických solí. Táto aplikácia je však limitovaná vplyvom na výsledné organoleptické vlastnosti hotového produktu.

## LITERATÚRA

- BEDNÁRIKOVÁ, A., CIESAROVÁ, Z., KUKUROVÁ, K., 2009. Solution of analytical problems emerging from LC-ESI-MS-MS acrylamide determination, In *4<sup>th</sup> International Symposium on Recent advances in food analysis*, November 4-6, 2009, Prague, Czech Republic., s. 427.
- CIESAROVÁ, Z., KUKUROVÁ, K., BEDNÁRIKOVÁ, A., HOZLÁR, P., RUCKSCHLOSS, L., 2008. Asparagine content as a pertinent of acrylamide formation in cereal wholegrains and flours, In *COST 927 Action Management Committee Meeting Working Groups Meeting*, Smolenice, Slovakia, October 2-4, 2008, s. P-04.
- CIESAROVÁ, Z., KUKUROVÁ, K., BEDNÁRIKOVÁ, A., MORALES F.J., 2009 (a). Effect of heat treatment and dough formulation on the formation of Maillard reaction products in fine bakery products – benefits and weak points, In *J. Food Nutr. Res.*, roč. 48, 2009, č. 1, s. 20-30.
- CIESAROVÁ, Z., KUKUROVÁ, K., BEDNÁRIKOVÁ, A., MORALES, J.F., BAXA, S., 2009 (b). Má eliminácia akrylamidu vplyv na kvalitu produktov? In *Laboralim - Recent progress in analytical methods of food*, February 3-4, 2009, Banská Bystrica, s. 81-88.
- GÖKMEN V., ŞENYUVA H.Z., 2007. Acrylamide formation is prevented by divalent cations during the Maillard reaction, In *Food Chem.*, roč. 103, 2007, č. 1, s. 196-203.
- HENDRIKSEN, H.V., KORNBURST, B.A., ØSTERGAARD, P.R., STRINGER, M.A., 2009. Evaluating the potential for enzymatic acrylamide mitigation in a range of food products using an asparaginase from *Aspergillus oryzae*, In *J. Agric. Food Chem.*, roč. 57, 2009, č. 10, s. 4168-4176.
- HOGERVORST J.G., SCHOUTEN L.J., KONINGS E.J., GOLDBOHN R.A., VAN DEN BRANDT, P.A., 2008. A prospective study of dietary acrylamide intake and the risk of

endometrial, ovarian, and breast cancer, In *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention*, roč. 16, 2008; č.11, s. 2304-2313.

IARC, 1994. Acrylamide. In *IARC Monographs on the evaluation of carcinogen risk to humans: some industrial chemicals*. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1994, s. 389-433.

KOLEK, E., ŠIMKO, P., ŠIMON, P., GATIAL, A., 2007. Confirmation of polymerisation effect of sodium chloride and its additives on acrylamide by infrared spectrometry. *J. Food Nutr. Res.*, roč. 46, 2007, č. 1, s. 39–44.

KUKUROVÁ, K., CIESAROVÁ, Z., BEDNÁRIKOVÁ, A., MARKOVÁ, L., 2009 (a). Effect of inorganic salts on acrylamide formation in cereal matrices. *Czech J. Food Sci.*, roč. 27, 2009, Special Issue, s. S425-428.

KUKUROVÁ, K., MARKOVÁ, L., BEDNÁRIKOVÁ, A., CIESAROVÁ, Z., BAXA, S., 2009 (b). Znižovanie obsahu akrylamidu v cereálnych výrobkoch. *Additives and contaminants in food*. ISBN 978-80-227-3183-6. STU Bratislava, 2009, s.54-59.

KUKUROVÁ, K., MORALES, F.J., BEDNÁRIKOVÁ, A., CIESAROVÁ, Z., 2009 (c). Effect of L-asparaginase on acrylamide mitigation in a fried-dough pastry model. *Molecular Nutr. Food Res.*, roč. 53, 2009, č. 12, DOI: 10.1002/mnfr.200800600.

OLESEN P.T., OLSEN A., FRANDBEN H., FREDERIKSEN K., OVERVAD K., TJONNELAND, A., 2008. Acrylamide exposure and incidence of breast cancer among postmenopausal women in the Danish Diet, Cancer and Health study. *Inter. J. Cancer*, roč. 122, 2008; č. 9, s. 2094-2100.

ŠIMKO, P., KOLEK, E., ŠIMON, P., ŠIMÚTH, T., MARKOVÁ, L., 2009. Elimination of acrylamide by polymerization catalysed by inorganic food components. *J. Food Nutr. Res.*, roč. 48, 2009, č. 1, s. 8-13.

The CIAA, 2009. Acrylamide „Toolbox“. *Confederation of the food and drink industries of the EU* [online]., rev. 12, 2009, s. 1-41. Dostupné z:

[http://www.ciaa.be/documents/brochures/ac\\_toolbox\\_20090216.pdf](http://www.ciaa.be/documents/brochures/ac_toolbox_20090216.pdf).

### Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. LPP-0310-09 a bola vytvorená realizáciou projektu „Vybudovanie HiTech centra pre výskum vzniku, eliminácie a hodnotenia prítomnosti kontaminantov v potravinách“ na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

### Kontaktná adresa:

Ing. Kristína Kukurová, PhD. VUP Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 824 75 Bratislava, Slovenská republika, Tel.: 02/50237208, E-mail: [kukurova@vup.sk](mailto:kukurova@vup.sk)

Ing. Lucie Marková, Fakulta chemická, Vysoké učení technické, Purkyňova 464, 612 00 Brno, Česká republika, E-mail: [luc.mark@centrum.cz](mailto:luc.mark@centrum.cz)

Ing. Alena Bednáriková, PhD. VUP Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 824 75 Bratislava, Slovenská republika, Tel.: 02/50237196, E-mail: [bednarikova@vup.sk](mailto:bednarikova@vup.sk)

Ing. Zuzana Ciesarová, CSc. VUP Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 824 75 Bratislava, Slovenská republika, Tel.: 02/50237197, E-mail: [ciesarova@vup.sk](mailto:ciesarova@vup.sk)