

PROFESSIONAL PAPER

Utjecaj procesa pripreme na udio akrilamida u prerađenoj hrani

Influence of food preparation on the acrylamide content in processed foods

Marija Badanjak Sabolović, Suzana Rimac Brnčić*

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska
Corresponding author: srimac@pbf.hr

Sažetak

Akrilamid je kemijski spoj koji nastaje pri visokim temperaturama tijekom procesa pripreme hrane kao što su prženje u dubokom ulju, prženje u suhim uvjetima, pečenje i ekstruzija. Utvrđeno je da je neurotoksičan i potencijalno kancerogen za ljude. Ovaj spoj nastaje u različitim vrstama namirnica kao što su prženi štapići i listići krumpira, kruh, keksi i kava. Smatra se da je glavni mehanizam nastanka akrilamida putem Maillardove reakcije između šećera i aminokiselina. Slobodni asparagin i reducirajući šećeri (glukoza i fruktoza) su glavni reaktanti pri nastajanju akrilamida. Smanjenje udjela akrilamida moguće je postići kontrolom udjela prekursora akrilamida (odabir sorte sirovine, uvjeti skladištenja), mijenjanjem procesa pripreme i proizvodnje (rezanje, obrada asparaginazom, blanširanje, dodavanje antioksidansa, snižavanje pH vrijednosti, izbjegavanje primjene izrazito visokih temperatura kroz dulje vrijeme, vakuum prženje), ali na način da se ne utječe na svojstva konačnog proizvoda (boja, tekstura, okus).

Ključne riječi: pomfrit, čips, kruh, keksi, prženje, Maillardova reakcija

Abstract

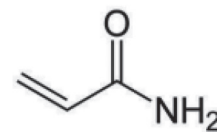
Acrylamide is a chemical compound formed during high temperature food preparation processes such as frying, roasting, baking and extrusion. It has been reported to be a human neurotoxin and a probable carcinogen to humans. This compound is formed in a wide variety of foods such as French fries, potato crisps, breads, biscuits and coffee. Maillard reaction between sugars and amino acids is considered to be the main mechanism for acrylamide formation. Free asparagine and reducing sugars (glucose and fructose) are the major reactants of acrylamide formation. Reductions in acrylamide content are possible by controlling the content of acrylamide precursors (variety selection, storage conditions), changing the processes of preparation and production (cutting, asparaginase treatment, blanching, antioxidant addition, lowering the pH value, avoiding excessively high temperatures for long times, vacuum frying) but without affecting properties of final product (colour, texture, flavour).

Key words: French fries, potato crisps, breads, biscuits, frying, Maillard reaction

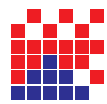
Uvod

Akrilamidi su organski spojevi, bez mirisa, bijele boje, male molekulske mase (71.08 g/mol), dobro topljivi u vodi (2 155 g/L), metanolu (1 550 g/L), etanolu (862 g/L) i acetonu (631 g/L) (slika 1). Koriste se u industrijskoj proizvodnji papira i ambalažnog materijala, obradi otpadnih voda, kozmetičkoj industriji, a tek je 2002. godine švedska Nacionalna agencija za hranu (NFA) u suradnji sa Sveučilištem u Stockholmu potvrdila njihovu prisutnost u hrani. Oni nastaju tijekom procesa pripreme određenih namirnica pri temperaturama višim od 120 °C i pri visokom udjelu suhe tvari (pečenje, prženje, roštiljanje, prženje u fritezi i tijekom industrijskih procesa). Akrilamid nije prisutan u toplinski neobrađenoj hrani, ali ni u namirnicama koje su prošle toplinsku obradu pri 100°C kao što je kuhanje (Biedermann i sur., 2002; Tareke i sur., 2002;).

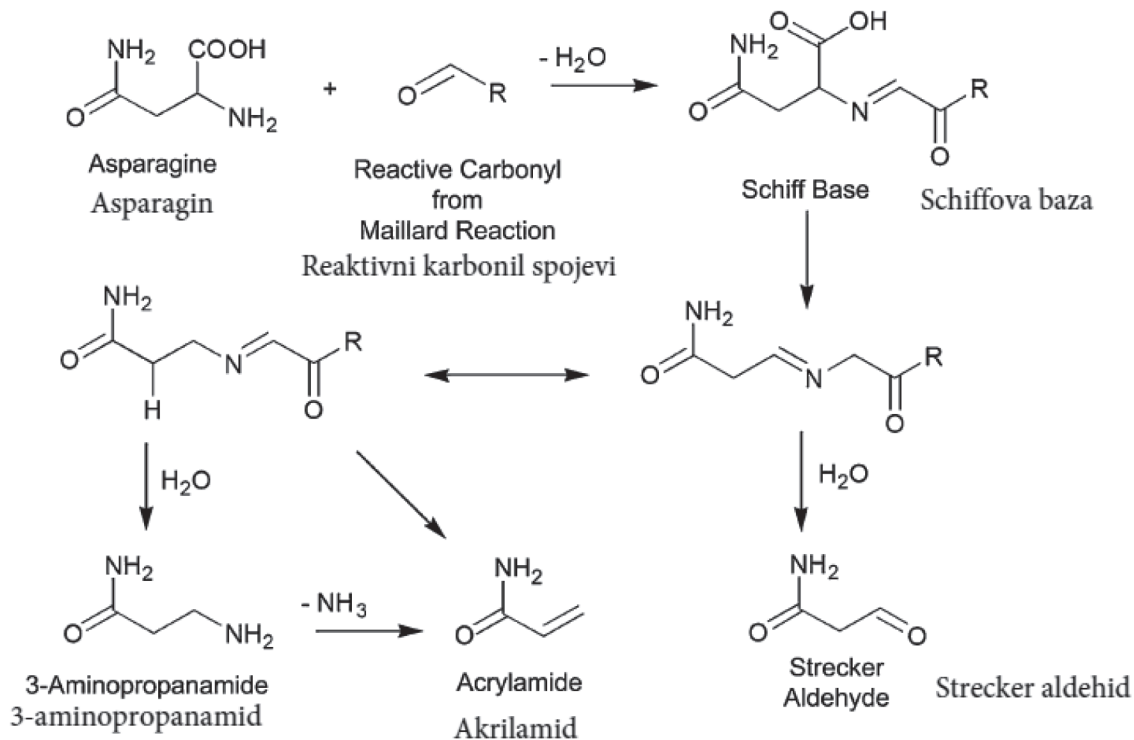
Slika 1. Kemijska struktura akrilamida
Figure 1. Chemical structure of acrylamide



Akrilamidi nastaju iz prirodnih sastojaka namirnica, aminokiseline asparagin i reducirajućih šećera Maillardovim reakcijama (slika 2) koje dovode do neenzimskog posmeđivanja hrane i daju specifičan okus i teksturu pečenom proizvodu (Mottram i sur., 2002; Stadler i sur., 2002; Stadler i Scholz, 2004).



Slika 2. Predloženi mehanizam nastajanja akrilamida u toplinski obrađenoj hrani (Matthäus i Haase, 2014)
Figure 2. Proposed mechanism for acrylamide formation in heat-treated foods (Matthäus and Haase, 2014)



Količina akrilamida koja može nastati ovisi o temperaturi, vremenu pečenja, receptu kao i o samom postupku pečenja/prženja. Najvažniji izvori akrilamida prisutni u prehrani ljudi su proizvodi od prženih krumpira (pomfrit, čips), kava, keksi, kolači i kruh, a također je prisutan i u duhanskom dimu.

Države članice Europske Unije i Europska Komisija u suradnji s prehrambenom industrijom od 2002. provode brojna istraživanja o načinu nastajanja akrilamida, ali i o smanjivanju njegovih razina u prerađenoj hrani. Rezultati studija na životinjama pokazali su da su akrilamid i njegov metabolit glicidamid genotoksični i kancerogeni. Međutim, trenutno dostupni dokazi iz studija na ljudima, o povezanosti izloženosti akrilamidu putem prehrane i pojave raka su ograničeni i nepotpuni. Rizici za zdravlje se odnose na sve potrošače budući da je akrilamid prisutan u velikom broju prehrambenih proizvoda koji se svakodnevno konzumiraju, međutim djeca su najizloženija zbog niske tjelesne mase. Prema dostupnim podacima Organizacije za prehranu i poljoprivredu (Food and Agriculture Organization, FAO) i Svjetske zdravstvene organizacije, (World Health Organization, WHO) iz rezultata istraživanja iz 17 zemalja procjenjuje se da dnevni unos akrilamida iznosi od 0,3 do 2,0 µg/kg tjelesne mase dnevno (FAO/WHO, 2005). Brojne europske države prate razinu akrilamida u hrani od 2002. godine, a od 2007. godine traje aktivno praćenje razina akrilamida u određenoj hrani u zemljama članicama EU. Razina akrilamida prati se u prehrambenim proizvodima za koje je poznato da sadrže visoke razine akrilamida i/ili znatno pridonose unosu prehranom kod ljudi. Zadnje dvije godine praćenje se provodi i u Hrvatskoj, a prikupljeni podaci se šalju u Europsku agenciju za sigurnost hrane (EFSA). Na temelju rezultata dobivenih u razdoblju od 2007–2011, Europska komisija je dala indikativne vrijednosti za udio akrilamida u različitim vrstama hrane (Tablica 1). Te indikativne vrijednosti ne predstavljaju sigurnosni prag, ali ukazuju na potrebu daljnjih istraživanja vezanih za kontrolu nastajanja akrilamida.

nosni prag, ali ukazuju na potrebu daljnjih istraživanja vezanih za kontrolu nastajanja akrilamida.

Tablica 1. Indikativne vrijednosti akrilamida na temelju podataka praćenja EFSA-e od 2007. do 2012. godine (Službeni list Europske unije, 2013/647/EU)

Table 1. Indicative acrylamide values based on the EFSA monitoring data from 2007-12 (Official Journal of the European Union, 2013/647/EU)

Prehrambeni proizvod <i>Foodstuff</i>	Indikativna vrijednost [µg/kg] <i>Indicative value</i>
Pomfrit („French fries“), gotovi <i>French fries ready-to-eat</i>	600
Čips od svježih krumpira i od tijesta od krumpira <i>Potato crisps from fresh potatoes and from potato dough</i>	1000
Meki kruh <i>Soft bread</i>	
(a) Kruh na bazi pšenice <i>(a) Wheat based bread</i>	80
(b) Meki kruh koji nije na bazi pšenice <i>(b) Soft bread other than wheat based bread</i>	150

Žitarice za doručak (osim kaše od zobениh pahuljica) <i>Breakfast cereals (excl. porridge)</i>	400
(a) proizvodi od posija i žitarice od cjelovitog zrna, ekspanzirane žitarice (ekspanziranje je važno samo ako se označuje) <i>a) bran products and whole grain cereals, gun puffed grain (gun puffed only relevant if labelled)</i>	
b) proizvodi na bazi pšenice i raži <i>b) wheat and rye based products</i>	300
c) proizvodi na bazi kukuruza, zobi, pira, ječma i riže <i>c) maize, oat, spelt, barley and rice based products</i>	200
Keksi i oblatne <i>Biscuits and wafers</i>	500
Krekleri osim krekeri na bazi krumpira <i>Crackers with the exception of potato based crackers</i>	500
Hruskavi kruh <i>Crispbread</i>	450
Medenjaci začinjani dumberom <i>Ginger bread</i>	1000
Proizvodi slični drugim proizvodima iz ove kategorije <i>Products similar to the other products in this category</i>	500
Pržena kava <i>Roast coffee</i>	450
Instant (topljiva) kava <i>Instant (soluble) coffee</i>	1000
Zamjene za kavu <i>Coffee substitutes</i>	
(a) zamjene za kavu uglavnom na bazi žitarica <i>(a) coffee substitutes mainly based on cereals</i>	2000
(b) druge zamjene za kavu <i>(b) other coffee substitutes</i>	4000
Hrana za dojenčad, osim prerađene hrane na bazi žitarica <i>Baby foods, other than processed cereal based foods</i>	
(a) koja ne sadržava suhe šljive <i>(a) not containing prunes</i>	50
(b) koja sadržava suhe šljive <i>(b) containing prunes</i>	80
Keksi i dvopek za dojenčad i malu djecu <i>Biscuits and rusks for infants and young children</i>	200
Prerađena hrana na bazi žitarica za dojenčad i malu djecu, osim keksa i dvopeka <i>Processed cereal based foods for infants and young children, excl. biscuits and rusks</i>	50

Organizacija FoodDrinkEurope, koja zastupa europsku prehrambenu industriju, sastavila je „Paket instrumenata” koji sadrži četrnaest različitih parametara podijeljenih u 4 glavne

skupine „instrumenata” koje proizvođači mogu selektivno upotrijebiti u skladu sa odgovarajućim potrebama, a u cilju smanjivanja razina akrilamida u proizvodima (Food Drink Europe, 2013). Te četiri glavne skupine „instrumenata” odnose se na agronomske čimbenike, recepte za prehrambene proizvode, preradu i završnu pripremu.

Odabir sorte sirovine

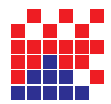
Kako bi se smanjio udio akrilamida u krumpirovom čipsu i pomfritu preporuča se koristiti samo pogodne sorte krumpira s niskim udjelom šećera (Yang i sur., 2016). Fiselier i Grob (2005) sugerirali su da najveća razina reducirajućih šećera u krumpiru bude niža od 0,7 g/kg. Nadalje, krumpir treba skladištiti u kontroliranim uvjetima temperature (>6°C) i relativne vlažnosti (85-90%). Istraživanja su pokazala da se koncentracija šećera može povećati čak 28 puta tijekom 15 dana skladištenja krumpira pri 4°C (Noti i sur., 2003).

Rezanje

Rezanje krumpira na deblje komade također se preporuča u cilju smanjenja razine akrilamida u prženom krumpiru budući da se na taj način povećava odnos volumen-površina (FAO, 2007). Unutrašnjost debljih komada zagrijava se sporije i akrilamidi nastaju uglavnom na površini. Palazoğlu i Gökmen (2008) pržili su štapiće krumpira različitih dimenzija pri istim temperaturama prženja kroz isti vremenski period (170 °C /5 minuta) te su utvrdili različite razine akrilamida i to 980 ppb akrilamida za dimenzije štapića krumpira 70 x 10 x 10 mm i 1502 ppb akrilamida za dimenzije štapića krumpira 70 x 8,5 x 8,5 mm.

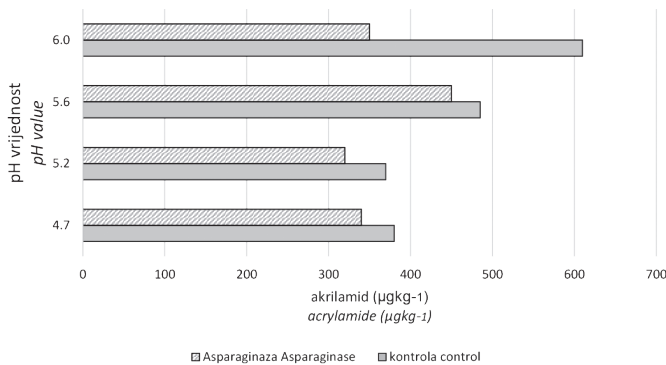
Dodatak enzima asparaginaze

Obrada asparaginazom može utjecati na razinu akrilamida u krumpiru tijekom prženja. Asparaginaza je enzim koji se dobiva iz *Aspergillus oryzae* i ima GRAS status (Generally Recognized As Safe) (USFDA, 2007), *Aspergillus niger* (USFDA, 2006) i *Bacillus subtilis* (USFDA, 2013). Asparaginaza razgrađuje prekursor aminokiselinu asparagin (Amrein i sur., 2004) bez nepoželjnog utjecaja na okus i izgled konačnog proizvoda ako se primjenjuje u odgovarajućim koncentracijama (Medeiros Vinci i sur., 2012). Optimalan pH za aktivnost asparaginaze je između pH 6 and 7, međutim, može se koristiti i u nešto širem rasponu, i to od 5 do 8 (slika 3) za proizvode od krumpira kao što su pomfrit i čips (Pedreschi i sur., 2011). Rezultati istraživanja su potvrdili da namakanje blanširanih štapića krumpira (75 °C, 10 min) u otopinu asparaginaze pri 40 °C tijekom 20 minuta za 30% smanjuje razinu akrilamida tijekom procesa prženja. (Pedreschi i sur., 2008).



Slika 3. Utjecaj pH i dodatka asparaginaze na stvaranje akrilamida tijekom prženja smrznutog pomfrita (Matthäus i Haase, 2014)

Figure 3. Effect of pH and asparaginase on acrylamide formation of frozen French fries (Matthäus and Haase, 2014)



Blanširanje

Blanširanje je preliminarna toplinska obrada sirovine vodom ili vodenom parom s ciljem inaktivacije enzima, istiskivanja intracelularnog zraka, uklanjanja reducirajućih šećera, a utječe na boju i teksturu gotovog proizvoda (Shojaee-Alibadi i sur, 2013). Blanširanje štapića krumpira u vodi najučinkovitija je mjera za smanjivanje sadržaja šećera prije prženja, a što za posljedicu ima i smanjenje razine akrilamida. Na osnovu svojih istraživanja Mestdagh i suradnici (2008) predlažu temperaturu blanširanja 70 °C tijekom 10 minuta. Pedreschi i suradnici (2011) predlažu blanširanje te zatim obradu asparaginazom kao bolji način smanjenja razine akrilamida u odnosu na pojedinačni proces. Nadalje, Pedreschi i suradnici (2010) su ispitivali utjecaj blanširanja krumpira u 1% otopini NaCl. Dobiveni rezultati pokazali su da je uslijed uspostavljanja ravnoteže promjenjenog osmotskog potencijala sustava došlo do ispiranja reducirajućih šećera i upijanja NaCl što je rezultiralo 62% redukcijom razine akrilamida.

Snižavanje pH vrijednosti

Maillardove reakcije mogu se usporiti snižavanjem pH vrijednosti. Budući da je glavni mehanizam stvaranja akrilamida upravo povezan s Maillardovim reakcijama između asparagina i reducirajućih šećera snižavanje pH također može pridonijeti smanjenju razine akrilamida u prerađenoj hrani. Jung i suradnici (2003) utvrdili su značajno smanjenje nastanka akrilamida dodatkom limunske kiseline, ali je primijećen nepoželjan utjecaj na okus.

Dodatak antioksidansa i aminokiselina

Dodatak prirodnih vodenih ekstrakata zelenog čaja, origana i cimeta (1 g/L) tijekom 1 minute utječe na smanjenje stvaranja akrilamida u prženom krumpiru i to 62, 39 odnosno 17% (Morales i suradnici 2014). Ovaj način pripreme krumpira za

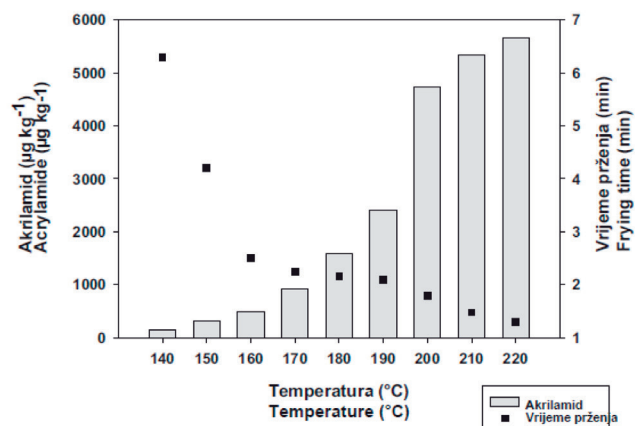
prženje preporuča se u domaćinstvima jer je brz i jednostavan. Kako bi se smanjila razina akrilamida mogu se dodavati i aminokiseline kao što je glicin kako bi se potaklo natjecanje između aminokiselina u reakcijama sa reducirajućim šećerima (Lindsay i Jang, 2005).

Temperatura i vrijeme toplinske obrade

Udio akrilamida eksponencijalno raste pri visokim temperaturama (slika 4), posebice na kraju procesa prženja, što se objašnjava činjenicom da se formiranje akrilamida javlja na površini namirnice. Na kraju procesa prženja, ta površina postaje izrazito suha i temperatura raste iznad 120 °C, a to su temperature pri kojima dolazi do nastajanja akrilamida. Surdyk i suradnici (2004) su utvrdili međusobnu povezanost između boje kore kruha i udjela akrilamida te da se 99% akrilamida u kruhu nalazi u kori kruha. Također utvrđena je povezanost između duljine tostiranja kruha i udjela akrilamida. Niža razina akrilamida može se postići primjenom nižih temperatura prženja, međutim na taj način se produljuje vrijeme prženja, a time se povećava i količina apsorbiranog ulja. Arias-Mendes i suradnici (2013) preporučuju uvođenje dviju temperaturnih zona tijekom prženja kako bi se postigao poželjan izgled ali i niža razina akrilamida i to na način da na početku bude kratka visokotemperaturna zona (170-180°C/20-70 sekundi), a zatim sniženje temperature u sljedećoj zoni (155-165°C). Također preporuča se primjena vakuum prženja. Tlak ispod 6,65 kPa snižava temperaturu vrenja ulja i vode, a time i razinu nastajanja akrilamida. Granda i Moreira (2004) su vakuum prženjem pri 125°C postigli značajna smanjenja razine akrilamida u krumpirovom čipsu.

Slika 4. Utjecaj temperature i vremena prženja na udio akrilamida u prženom krumpiru (Matthäus i Haase, 2014)

Figure 4. Effect of frying temperature and frying time on acrylamide formation in potato crisps (Matthäus and Haase, 2014)



Kako bi se reducirale količine akrilamida u različitim pekarskim proizvodima kao što su keksi, krekeri i hrskavi kruh savjetuje se da se vodi računa o odabiru sirovine. Budući da udio pojedinih vrsta šećera u žitaricama nije ključna odredni-

ca stvaranja akrilamida potrebno je koristiti žitarice s manjom koncentracijom asparagina. Istraživanja su pokazala da manje sumpora u tlu rezultira višim stupnjem asparagina u određenim usjevima žitarica, a time je veći rizik nastajanja akrilamida. Nadalje, pri razvijanju proizvoda/recepta treba imati na umu da neki predtretirani sastojci mogu već sadržavati velike vrijednosti akrilamida što može utjecati na razine u konačnom proizvodu. Također se preporuča dodatak asparaginaze kod određenih proizvoda kao što su npr: medenjaci, hrskavi kruh i slabije slatki keksi. Pri razvijanju procesa preporuča se termička obrada pri nižoj temperaturi dulje vrijeme, ali do istog konačnog udjela suhe tvari. Uz sve navedeno mora se paziti i na svojstva gotovog proizvoda. Naime, moguće je da se učinkovito snizi količina akrilamida u proizvodu, ali i da se pri tome utječe i na okus ili teksturu.

Uvođenje indikativnih vrijednosti i „paketa instrumenata“ pridonijelo je učinkovitim smanjivanju razine akrilamida u prženim krumpirima, i to čak do 53% (Powers i sur.,2013).

Zaključak

Smanjenje udjela akrilamida moguće je postići modifikacijom procesa pripreme, kako u industrijskoj proizvodnji, tako i u domaćinstvima, a da se dobije konačni proizvod poželjnih senzorskih svojstava.

Literatura

- Amrein, T., Schönbächler, B., Escher, F., & Amadò, R. (2004) Acrylamide in gingerbread: critical factors for formation and possible ways for reduction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4282-4288.
- Arias-Mendez, A., Warning, A., Datta, A. K., Balsa-Canto, E. (2013) Quality and safety driven optimal operation of deep-fat frying of potato chips. *Journal of Food Engineering*, 119, 125-134.
- Arvanitoyannis, I. S., & Dionisopoulou, N. (2014) Acrylamide: formation, occurrence in food products, detection methods, and legislation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54(6), 708-733.
- Biedermann, M., Grundbock, F., Fiselier, K., Biedermann, S., Burgi, C., & Grob, K. (2010) Acrylamide monitoring in Switzerland, 2007-2009: results and conclusions. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 27(10), 1352-62.
- Biedermann, M., Noti, A., Biedermann-Brem, S., Mozzarti, V., Grob, K. (2002) Experiments on acrylamide formation and possibilities to decrease potential of acrylamide formation in potatoes. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 93, 653-667.
- EFSA (European Food Safety Authority) (2015) Scientific opinion on acrylamide in food. EFSA J. 13, 4104
- FAO (2007) Proposed draft code of practice for the reduction of acrylamide in food (N06-2006). Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee on Contaminants in Foods. First Session, Beijing, China, 16-20 April 2007.
- Fiselier, K., Grob, K. (2005) Legal limit for reducing sugars in prefabricates targeting 50 lg/kg acrylamide in French fries. *European Food Research and Technology*, 220, 451-458.
- Food Drink Europe (2013) Acrylamide Toolbox 2013. Date Accessed 2014, 1-58. Retrieved from <http://www.fooddrinkeurope.eu/S=0/publication/fooddrinkeurope-updates-industry-wide-acrylamide-toolbox/>
- Foot, R. J., Haase, N. U., Grob, K., & Gondé, P. (2007) Acrylamide in fried and roasted potato products: a review on progress in mitigation. *Food Additives and Contaminants, 24 Suppl 1* (773565843), 37-46.
- Granda, C., Moreira, R. G. (2005) Reduction of Acrylamide Formation in Potato Chips by Low-temperature Vacuum Frying. *Journal of Food Science*, 69,8, 405-411.
- Ishihara, K., Matsunaga, A., Nakamura, K., Sakuma, K., & Koga, H. (2006) Examination of conditions inhibiting the formation of acrylamide in the model system of fried potato. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 70(7), 1616-21.
- Jackson, L. S., & Al-Taher, F. (2005) Effects of consumer food preparation on acrylamide formation. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 561, 447-465.
- Jung, M. Y., Choi, D. S., Ju, J. W. (2003) A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in French fries. *Journal of Food Science*, 68, 1287-1290.
- Lindsay, R. C., Jang, S. (2005) Chemical intervention strategies for substantial suppression of acrylamide formation in fried potato products. In *Chemistry and safety of acrylamide in food* (str. 393-404). Springer.
- Majcher, M. a, & Jelen, H. H. (2007) Acrylamide formation in low-fat potato snacks and its correlation with colour development. *Food Additives and Contaminants*, 24(April), 337-342.
- Matthäus, B., Haase, N. U. (2014) Acrylamide – Still a matter of concern for fried potato food? *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 675-687.
- Medeiros Vinci, R., Mestdagh, F., De Meulenaer, B. (2012) Acrylamide formation in fried potato products—Present and future, a critical review on mitigation strategies. *Food Chemistry*, 133, 1138-1154.
- Mesias, M., & Morales, F. J. (2016) Acrylamide in coffee: Estimation of exposure from vending machines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 48, 8-12.
- Mestdagh, F., De Wilde, T., Fraselle, S., Govaert, Y., Ooghe, W., Degroot, J. M., De Meulenaer, B. (2008) Optimization of the blanching process to reduce acrylamide in fried potatoes. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 1648-1654.
- Mottram, D.S., Wedzicha, B.L., Dodson, A.T. (2002) Food chemistry: Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature*, 419, 448-449.
- Noti, A., Biedermann-Brem, S., Biedermann, M., Grob, K., Albisser, P., Realini, P. (2003) Storage of potatoes at low temperatures should be avoided to prevent increased acrylamide formation during frying or roasting. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 94, 167-180.
- Oku, K., Kurose, M., Ogawa, T., Kubota, M., Chaen, H., Fukuda, S., Tsujisaka, Y. (2005) Suppressive effect of trehalose on acrylamide formation from asparagine and reducing saccharides. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 69(8), 1520-1526.