

Acrylamid i maden

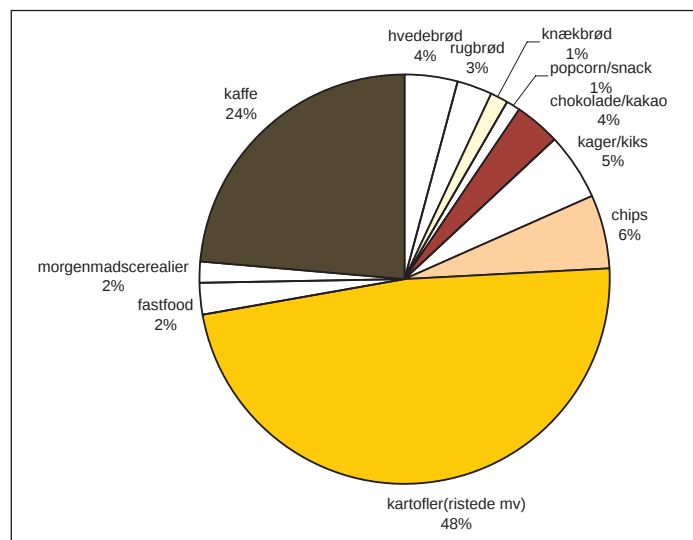
Fødevaresikkerhedsaspekter og muligheder for at mindske niveauerne - i fødevareindustrien eller hjemme hos forbrugeren

Af Kit Granby og Rikke Vingborg Hedegaard, DTU Fødevareinstituttet

I 2002 fandt forskere ud af, under måling af acrylamid-eksponering i svenske tunnelarbejdere, at kontrolgruppen også var eksponeret via kosten. Det er specielt korn- og kartoffelprodukter, som ved høje temperaturer (bruningsprocesser) danner acrylamid. Dyreforsøg har vist, at acrylamid er kræftfremkaldende og livstidsrisikoen for at få kræft via acrylamid i maden er estimeret af WHO, US-EPA og EC til 200-600 ud af en million for danske midleksponeringer. Siden 2002 har man fået mere indsigt i dannelse og eliminering af stoffet samt dets effekter på mennesker.

Hvilke fødevarer indeholder acrylamid?

Stivelsesholdige produkter (cerealie- eller kartoffelprodukter), der tilberedes ved bruningsprocesser som ristning eller bagning, har høje acrylamidindhold og derudover indeholder kaffe, chokolade og kakao acrylamid, som er dannet under ristning af bønnerne. For en gennemsnitsdansker kommer det højeste indtag af acrylamid fra brunede kartoffelprodukter, chips, kaffe, kager, brød og morgenmadsprodukter (figur 1). Det gennemsnitlige indtag for voksne er ca. 24 µg acrylamid pr. dag eller 0,3 µg/kg legemsvægt /dag. For børn mellem 4-6 år er middelindtaget 15 µg/dag, men den relative eksponering

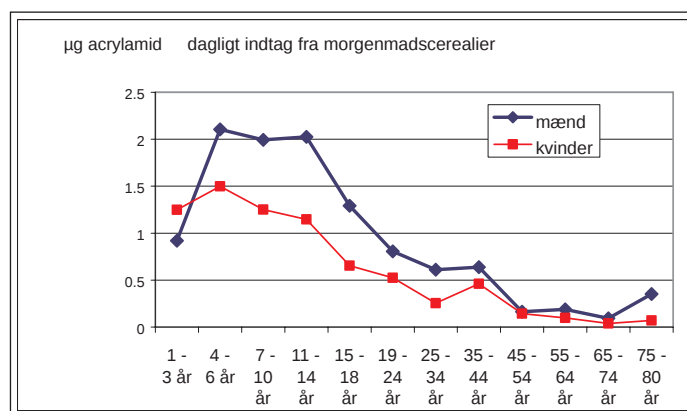


Figur 1. Bidraget fra forskellige fødevarer til det daglige acrylamidindtag på ca. 24 µg for voksne (0,3 µg/kg legemsvægt/dag).

er højere end for voksne (0,7 µg/kg legemsvægt/dag). Børn har især indtag fra morgenmadsprodukter, kager, popcorn, snacks og chips.

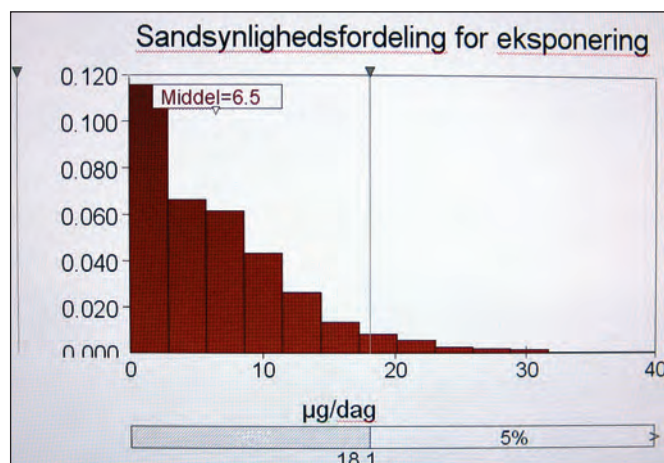
Alle aldersgrupper får i gennemsnit over halvdelen af acrylamidindtaget fra varmebehandlede kartoffelprodukter, som chips og pommes frites fra cateringindustrien eller ristede-, ovnbagte- eller friturestegte kartofler. Indtaget af acrylamid er

beregnet af DTU Fødevareinstituttet på baggrund af acrylamid-kortlægningsdata udført for bl.a. Fødevarestyrelsen og Dansk Fødevareerhverv samt kostdata fra 4120 danskere mellem 4-75 år. Kostdataene inkluderer f.eks. ikke ristet brød, men hvis en væsentlig del af brødet er ristet, vil acrylamidindtaget blive



Figur 2. Indtag af acrylamid fra morgenmadscerealier fordelt efter køn og alder.

nogle få µg højere. På et tidspunkt var det fremme i medierne, at havregryn indeholder acrylamid. Det er rigtigt, at enkelte produkter af havregryn ristes ganske svagt for at få en mere nøddeagtig smag, men vores undersøgelser viser, at havregryn



Figur 3. Fordeling af indtaget af acrylamid fra kaffe, hvor middelindtaget er 6,5 µg/dag, mens 95-percentilen er 18,1 µg/dag.

indeholder meget lave niveauer, de fleste intet og enkelte op til 15 µg acrylamid/kg, og det er langt mindre end andre typer af morgenmadsprodukter, som kan indeholde adskillige hundrede µg acrylamid/kg. Figur 2 viser aldersspredningen på indtaget af acrylamid fra morgenmadscerealier. Bag middelindtagene er

der en stor variation i indtaget af acrylamid fra de forskellige fødevarergrupper. Personer med et højt acrylamidindtag, vist som 95-percentilen, indtager som børn 4-6 år 67 µg acrylamid/dag og som voksne 102 µg/dag. Til eksempel vises fordelingen af acrylamidindtaget fra kaffe, som i middel udgør 6 µg/dag, men hvor 95-percentilen er 18 µg/dag (figur 3).

Kemien bag dannelse af acrylamid i fødevarer

Acrylamid dannes fra proteiner og kulhydrater. Maillard-reak-

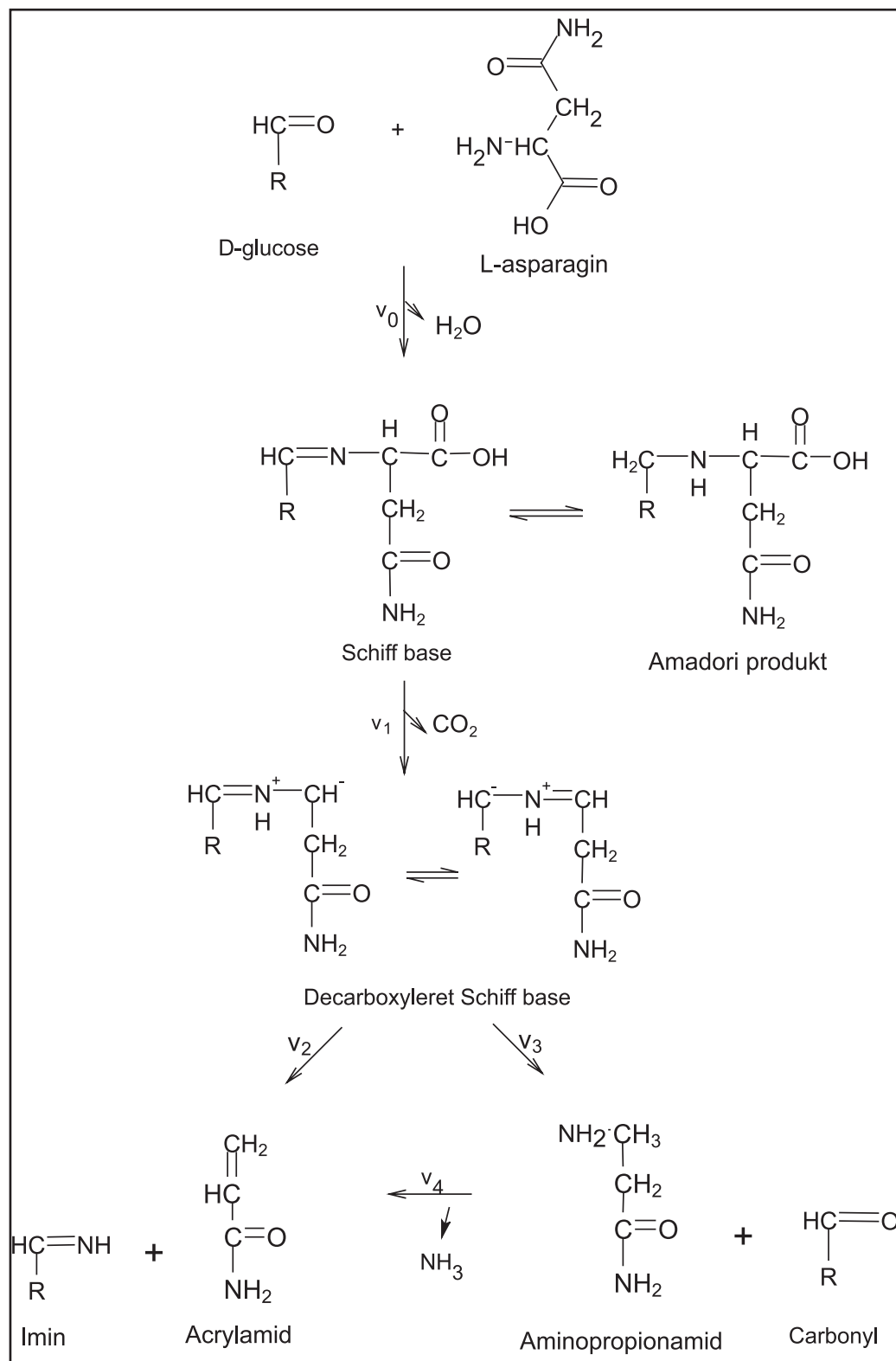
tionen er en fælles betegnelse for et helt netværk af reaktioner mellem proteiner/aminosyrer og oxoforbindelser ved opvarmning af forskellige fødevarer. Disse reaktioner fører til dannelse af en række stoffer, der bidrager til flere funktionelle egenskaber i fødevarerne, såsom aroma- og smagsstoffer, antioxidanter samt brunfarvning. Det er dog også i forbindelse med Maillard-reaktionen, at acrylamid dannes. Reaktion mellem den frie aminosyre asparagin og en oxoforbindelse (C=O), der i mange fødevarer vil være en reducerende sukker, som f.eks. fruktose

eller glukose, fører til dannelse af acrylamid. Der er enighed om, at en decarboxylering og deaminering af aminosyren asparagin ved Maillard-reaktionen fører til dannelsen af acrylamid (figur 4). Maillard-reaktionen er meget kompleks og vejen til acrylamid går gennem flere forskellige mellemprodukter. Man har fundet frem til, at en såkaldt Schiff'sk base er et centralt mellemprodukt i dannelsen, men andre mellemprodukter indgår også og ikke alle er identificeret.

Hvilke faktorer påvirker acrylamiddannelsen?

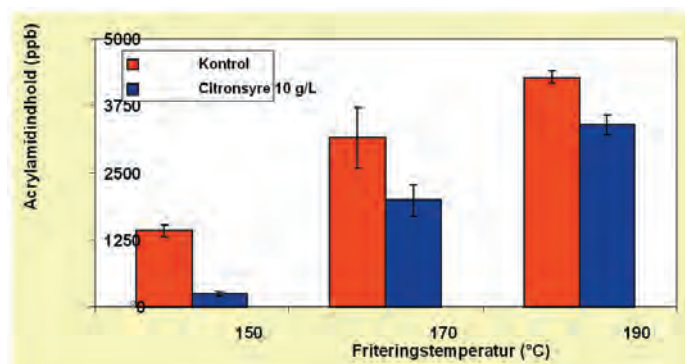
Acrylamid forekommer ikke i kogte produkter, da dannelsen kræver temperaturer over 120°C, som opnås ved stegning, ristning, bagning og lign. behandling af fødevarer. Flere fysiske og kemiske parametre har indflydelse på koncentrationen af acrylamid i fødevarerne, og pH, vandindhold, opvarmningstemperatur og -tid påvirker både dannelse og nedbrydning af acrylamid.

Tilberedningstemperaturen har stor indflydelse på, hvor meget der dannes, jo kraftigere varmepåvirkning, des højere acrylamidindhold. Det er specielt i sidste fase af tilberedningen, hvor vandindholdet falder og temperaturen stiger, at acrylamidindholdet stiger eksponentielt. Derfor anbefales det at tilberede ved relativt lave temperaturer, f.eks. 170°C for tilberedning af kartofler ved fritering. Det ses, at acrylamidindholdet stiger med temperaturen, figur 5, som viser indholdet i pomes frites tilberedt ved 150, 170 og 190°C. Farven på chipsene er proportional med acrylamidindholdet, så derfor er der brug for en holdningsbearbejdning over for, hvad forbrugerne opfatter som lækre kartoffelprodukter - de lysebrune eller de mørke-



Figur 4. Dannelse af acrylamid fra udgangsstofferne asparagin og reducerende sukker (her eksemplificeret ved glucose).

brune. Proportionaliteten mellem brunfarvning og acrylamidindhold kan bruges til at reducere acrylamidindholdet ved at mindske overfladearealet på produkterne, f.eks. bage brød i stedet for boller eller tilberede større kartoffelstykker frem for fintsnittede. Der er undtagelser fra reglen om, at højere tilberedningstemperatur giver højere indhold. For kaffe er det vist, at de mørkt-ristede bønner indeholder mindre acrylamid end de mellem-ristede. Det skyldes, at man under risteprocessen, som sker ved en temperatur på ca. 230°C, har passeret



Figur 5. Acrylamidindhold i kartoffelskiver blancheret i vand eller citronsyreopløsning - ved forskellig temperatur/tid inden fritering ved 150, 170 og 190°C.

et maksimum for acrylamiddannelse. Den høje temperatur senere i processen får acrylamid til at dampe af (kogepunktet for acrylamid er 193°C) eller nedbrydes. Mellem-ristet kaffe, som vi hovedsageligt drikker i Danmark, indeholder ca. dobbelt så meget acrylamid som mørkt-ristet, der bl.a. bruges til espresso. Da mørkt-ristet kaffe indeholder mere melanoidin, som har antioxidant aktivitet, og den seneste forskning også har vist, at der er mindre sandsynlighed for at mørkt-ristede produkter giver mavegener, kunne det være en ide, at udvide forbruget af mørkt-ristet kaffe.

Hos kartoflerne varierer indholdet af asparagin og reducerende sukke (glucose, fructose). Asparaginindholdet kan variere fra sort til sort af kartofler, og derfor arbejdes der med at finde eller forædle sorter med lavt asparaginindhold. Det er nogenlunde konstant igennem sæsonen, men anderledes forholder det sig med sukkerindholdet. Det har længe været kendt i chips-industrien, at sukkerindholdet stiger under lagring gennem sæsonen. Ved temperaturer omkring 4°C danner kartoflerne sukke af stivelsen, og de bør derfor opbevares ved 8-10°C, hvor de ikke spirer, og samtidig danner begrænset med sukke. Gennem en sæson kan sukkerniveauet i en kartoffel sagtens stige op til en faktor 30, og da der for kartofler er en vis proportionalitet mellem sukkerindhold i råvaren og acrylamid i det brunede produkt, er det vigtigt at have kontrol med råvaren. Acrylamidindholdet i pommes frites kan blive op til 10.000 µg/kg eller 10 mg/kg. Vil man mindske sukkerindholdet i kartofler inden brug, kan man rekonditionere dem ved stuetemperatur et par dage.

Vil man af med sukke og asparagin inden brunning af kartoflerne, kan det ske ved at lægge dem i en vandopløsning eller ved at blanchere dem. Denne metode bruges af nogle industrier, som ønsker at reducere mørkfarvning af produkterne. Tilsætning af en svag syre, som citronsyre (figur 5), fører til reduktion i acrylamid, fordi den kemiske reaktion hæmmes ved lavere pH. Endvidere er det muligt at tilsætte en konkurrerende aminosyre som glycine, der indgår i Maillard-reaktionen i konkurrence med asparagin.

En reduktion af acrylamid kan ske ved behandling af fødevarerne med en opløsning af enzymet asparaginase inden varmebehandling. Enzymet omdanner asparagin til asparaginsyre og

fjerner det ene af udgangsstofferne. Den sidste proces kan have den fordel, at der stadig dannes en del Maillard-reaktionsprodukter, der giver farve og smag. Asparaginase har dog ikke fuld effekt for mere faste produkter pga. begrænset kontakt mellem enzymet og asparagin.

Mens det mest er sukke, der påvirker acrylamiddannelse i kartofler, forholder det sig anderledes for kornprodukter, hvor acrylamidindholdet stiger med stigende asparaginindhold i kornet.

For brød eller brødprodukter, der hæves med gær, mindskes asparaginindholdet i dejen under hævnningen, idet gæren forbruger det. I vores undersøgelser af acrylamiddannelse i gærbrød forsvandt over 80% asparagin under hævnningen, som foregik på traditionel vis. Det kan derfor ikke udelukkes, at langtidshævning vil reducere asparaginniveauet yderligere. Surdejshævning af rugbrød gav en noget mere begrænset reduktion i asparaginniveauet, men til gengæld bevirkede det sure miljø i surdejen, at dannelsen af acrylamid foregik meget langsommere. De gamle brødrecepter med gærhævning af hvedebrød og surdejs-

Faktorer der påvirker dannelsen af acrylamid

- Varmebehandlingstemperatur/tid
- Relativ overflade af de produkter der varmebehandles
- Vandaktiviteten (jo lavere des mere acrylamid)
- pH (der dannes mindre acrylamid ved lavere pH)
- Råvarerne pga. deres indhold af udgangsstofferne asparagin og sukke
- Ingredienser (salt, glycine, gær, antioxidant mindsker acrylamid; bagemiddel øger acrylamid)
- Asparaginasetilsætning (omdanner udgangsstoffet asparagin til asparaginsyre, der ikke danner acrylamid)



Forsøg med acrylamiddannelse i ristet brød ift. asparaginniveauet i brøddejen.

hævning af rugbrød begrænser således acrylamidindtaget. Hvis man derimod vælger at hæve brød med bagemiddel, begrænses asparagin ikke, og hævemidlet hæver pH, og det øger dannelsen af acrylamid.

Andre faktorer har også indflydelse på indholdet af acrylamid i fødevarer. Ved opvarmning kan dannelse af frie radikaler have en betydning og muligvis være med til at øge indholdet af acrylamid. Det kræver flere undersøgelser at forstå mekanismen bag radikalernes indflydelse. Frie radikaler kunne dannes enten som mellemprodukter i Maillard-reaktionen eller i forbindelse med dannelsen af oxoforbindinger. Antioxidanter er stoffer, der hæmmer dannelse af frie radikaler. Tilsætning af antioxidant, i form af enten flavonoiderne epicatechin og epigallocatechin fra grøn te eller krydderier som rosmarin, har vist sig at kunne mindske indholdet af acrylamid. Flavonoider findes i bl.a. grøntsager, chokolade og te. Disse resultater peger dog ikke på

en generel sammenhæng mellem antioxidanter og reduktion af acrylamid. Derimod indikerer forsøgene, at forskellige antioxidanter har forskellig effekt på dannelsen af acrylamid, og at det ikke er lige meget, hvordan antioxidanter bliver tilført for at påvirke indholdet.

Status for acrylamid - toksicitet og mulighed for at begrænse indholdet i maden anno 2008

Der har ikke været seriøse studier, der afkræfter den sandsynlige kræftfremkaldende effekt af acrylamid på mennesker, baseret på den kræftfremkaldende effekt i rotteforsøg. Et dansk biomarkør-studium af acrylamid-hæmoglobinaddukt-niveauer i blodprøver fra 374 brystkræftsyge og 374 raske personer har vist en sammenhæng mellem øget acrylamid-hæmoglobinaddukt-niveau og udvikling af brystkræft efter justering for rygning (røg indeholder også acrylamid).

Ved et ekspertmøde arrangeret af Den Europæiske Fødevare-sikkerhedsautoritet (EFSA, maj 2008) blev det konkluderet, at man nu har et ganske godt kendskab til hvor meget acrylamid europæerne udsættes for gennem kosten, og selvom der f.eks. er lidt usikkerhed om, hvor meget acrylamid der genereres, når forbrugere tilbereder maden hjemme i køkkenet, vil det ikke ændre væsentligt på eksponeringen på ca. 0,5 µg/kg legems-vægt/dag. Margenen fra dette niveau og det niveau, hvor en kræftfremkaldende effekt er observeret i dyreforsøg, er en faktor ca. 300 for folk med middeldindtag og 75 for folk med et højt indtag. Dette er en meget lille margen ift. andre fødevareforureninger. For acrylamid er der ikke som vanligt foretaget en regulering med grænseværdier for indhold i fødevarer. Man afventer en mere detaljeret undersøgelse af kræftfremkaldende effekter (dyreforsøg) fra US-FDA.

Der har ikke vist sig nemme løsninger til at slippe af med acrylamid i fødevarer, men der er en lang række muligheder for at begrænse niveauerne. Den europæiske fødevareindustri-sammenslutning CIAA har lanceret en "toolbox" (værktøjskasse), som anviser muligheder for at begrænse acrylamid i fødevarer, men det er stadig kun et begrænset antal fødevareprodukter, hvor effekten har kunnet ses. Et godt eksempel på begrænsning af acrylamid i et produkt har vi fra et dansk samarbejde mellem universiteter og industri, hvor et morgenmadsprodukt fik begrænset acrylamidindholdet til en femtedel af det oprindelige ved at introducere en graderet sænkning af temperaturen i slutningen af risteprocessen.

E-mail-adresser:

Kit Granby: Kgra@food.dtu.dk

Rikke V. Hedegaard: Rivin@food.dtu.dk

Kilder:

EC (European Commission) 2002. Opinion of the Scientific Committee on Food (SCF) on new findings regarding the presence of acrylamide in food. (http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out131_en.pdf)

Granby K, Nielsen NJ, Hedegaard RV, Christensen T, Kann M, Skibsted LH 2008. Acrylamide-asparagine relationship in baked/toasted wheat and rye breads. Food Add. Contam., 25, 921-929.

Granby K., Fagt S. 2004. Analysis of acrylamide in coffee and dietary exposure to acrylamide from coffee. Anal. Chim. Acta, 520, 177-182.

Hedegaard R.V., Frandsen H., Granby K., Apostolopoulou A., and Skibsted L.H. 2007. Model studies on Acrylamide Generation from Glucose/Asparagine in Aqueous Glycerol. J. Agric. Food Chem., 55, 486-492.

Hedegaard R.V., Granby K., Frandsen H., Thygesen J. and Skibsted L.H. 2008. Acrylamide in Bread. Effect of prooxidants and antioxidants. Eur. Food. Res. Technol. 227, 519-525.

Hedegaard R.V., de Andrade Sobrinho LG, Granby K. and Skibsted L.H. 2008. Formation of acrylamide in cheese bread. Milchwissenschaft., 63, 168-170.

Lyhne N, Christensen T, Groth MV, Fagt S, Biloft-Jensen A, Hartkopp H, Hinsch HJ, Matthiessen J, Møller A, Saxholt E, Trolle E. 2005 Danskernes Kostvaner 2000-2002, Hovedresultater, Fødevarestyrelsen april 2005. Report. No. 11 (<http://www.Food.DTU.dk>).

Olesen PT, Olsen A, Frandsen H., Frederiksen K, Overvad K, Tjønneland A 2008. Acrylamide exposure and incidence of breast cancer among postmenopausal women in the Danish diet, Cancer and Health Study. Int. J. Cancer 122, 2094-2100.

Pedreschi F., Kaack K., Granby K 2008. The effect of asparaginase on acrylamide formation in French fries. Food Chemistry 109, 386-392.

Pedreschi F., Kaack K., Granby K., 2006. Acrylamide content and color development in fried potato strips. Food Research International, 39, 40-46

Pedreschi F, Kaack K. Granby K. 2004. Reduction of Acrylamide Formation in Potato Slices During Frying. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie/ Food Science and Technology 37, 6, 679-685.

Tareke E, Rydberg P, Karlsson P, Eriksson S, Törnqvist M. 2002. Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. J Agric. Food Chem. 50:4998-5006.

Wenzl T. and Anklam, E. 2007. European Union database of acrylamide levels in food: update and critical review. of data collection. Food Add. Contam. 2007, 24, 5-12.



Danmarks Tekniske Universitet



ELITE-POSTDOC

DTU Kemi er i en ekspansionsfase og lancerer en mulighed for, umiddelbart efter opnåelse af en ph.d.-grad, at få selvstændig tilknytning til instituttets faculty - det institutfinansierede to-årige elite postdoc-program.

Ansøgningsfrist: 1. februar 2009

DTU er et teknisk eliteuniversitet med international rækkevidde og standard. Vores mission er at udvikle og nyttiggøre naturvidenskab og teknisk videnskab til gavn for samfundet. 6.000 studerende uddanner sig her til fremtiden, og 4.500 medarbejdere har hver dag fokus på ud-

dannelse, forskning, myndighedsrådgivning og innovation, som bidrager til øget vækst og velfærd. DTU stiller krav og giver muligheder uanset hvor i organisationen, man arbejder. Vi står for høj faglighed, kollegial respekt og ansvarlig handling.

Læs mere på: dtu.dk/job