

Sledování obsahu akrylamidu ve vybraných potravinách

Monitoring of Acrylamide Content in Selected Foods

Zdeněk SVOBODA¹, Renata MIKULÍKOVÁ¹, Olga CWIKOVÁ², Sylvie BĚLÁKOVÁ¹, Karolína BENEŠOVÁ¹,

¹VÚPS, a. s., Sladařský ústav Brno, Mostecká 7, 614 00 Brno/ *Research Institute of Brewing and Malting, Malting Institute, Mostecká 7, 614 00 Brno, Czech Republic*

²MENDELU v Brně, Agronomická fakulta, Zemědělská 1, 613 00 Brno/ *MENDELU Brno, Faculty of Agronomy, Zemědělská 1, 613 00 Brno*

e-mail: svoboda@beerresearch.cz

Recenzovaný článek / *Reviewed Paper*

Svoboda, Z. – Mikulíková, R. – Cwiková, O. – Běláková, S. – Benešová, K.: Sledování obsahu akrylamidu ve vybraných potravinách. Kvasny Prum. 61, 2015, č. 7–8, s. 206–211

Akrylamid je toxická látka vyskytující se v potravinách, která vzniká při teplotách nad 120 °C, nejvyšší obsah akrylamidu vzniká v rozmezí teplot 150–180 °C. Vysoký obsah akrylamidu je především v potravinách bohatých na škrob a současně tepelně zpracovávaných. Množství akrylamidu v různých skupinách potravin bylo stanoveno metodou GC/MSD.

V instantní kávě a slunečnicovém chlebu nebyl akrylamid detekován. Nejnižší obsah akrylamidu byl stanoven v předsmažených hranolcích (66 µg.kg⁻¹), v celozrnném chlebu, sušenkách, krekrch a pražené kávě bylo detekováno množství akrylamidu v rozmezí 78–470 µg.kg⁻¹. Hodnota akrylamidu v bramborových lupíncích byla již vyšší (160–1530 µg.kg⁻¹), avšak nejvyšší obsah akrylamidu byl naměřen v bramborových hranolcích po smažení (1588 µg.kg⁻¹).

Svoboda, Z. – Mikulíková, R. – Cwiková, O. – Běláková, S. – Benešová, K.: Monitoring of acrylamide content in selected foods. Kvasny Prum. 61, 2015, No. 7–8, pp. 206–211

Acrylamide is a toxic substance occurring in foods. It is formed at temperatures higher than 120 °C, the highest acrylamide amount is produced within the temperature range of 150–180 °C. High acrylamide content occurs namely in starch rich foods that are thermally processed. The quantification of acrylamide in various groups of foods was investigated using the GC/MSD method.

No acrylamide was detected in instant coffee and sunflower bread. The lowest acrylamide quantity was detected in pre-fried potato chips (66 µg.kg⁻¹); acrylamide content in wholesome bread, biscuits, crackers and roasted coffee varied in the range from 78–470 µg.kg⁻¹. The acrylamide value in potato crisps was higher (160–1530 µg.kg⁻¹), the highest acrylamide level was measured in potato chips after frying (1588 µg.kg⁻¹).

Svoboda, Z. – Mikulíková, R. – Cwiková, O. – Běláková, S. – Benešová, K.: Die Verfolgung des Gehalts an Acrylamid in den ausgewählten Lebensmitteln. Kvasny Prum. 61, 2015, Nr. 7–8, S. 206–201

Acrylamid wird als einen giftigen Stoff betrachtet, man findet es in den Lebensmitteln, wo bei den Temperaturen über 120 °C entsteht, der höchste Gehalt an Acrylamid entsteht im Temperaturbereich 150 °C bis zu 180 °C. Einen hohen Gehalt an Acrylamid man findet in den an Stärke reiche Lebensmittel die gleichzeitig wärmebehandelt sind. Durch die Methode GC/MSD wurde eine Menge Acrylamid in den verschiedenen Lebensmittelgruppen ermittelt. Im Instantkaffee und im Sonnenblumenbrot wurde kein Acrylamid festgestellt. Der niedrigste Gehalt an Acrylamid wurde in den vorfrittierten Frits (66 µg.kg⁻¹), im Vollkornbrot, in den Keksen, Kräckern. Im gerösteten Kaffee wurde Gehalt an Acrylamid im Bereich (78–470 µg.kg⁻¹) ermittelt. Schon einen höheren Gehalt an Acrylamid wiesen Kartoffelchips (160–1530 µg.kg⁻¹) auf, der allerhöchste Gehalt an Acrylamid hatten Frits nach dem Frittieren (1588 µg.kg⁻¹).

Klíčová slova: akrylamid, Maillardova reakce, plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie

Keywords: acrylamide, Maillard's reaction, gas chromatography, mass spectrometry

1 ÚVOD

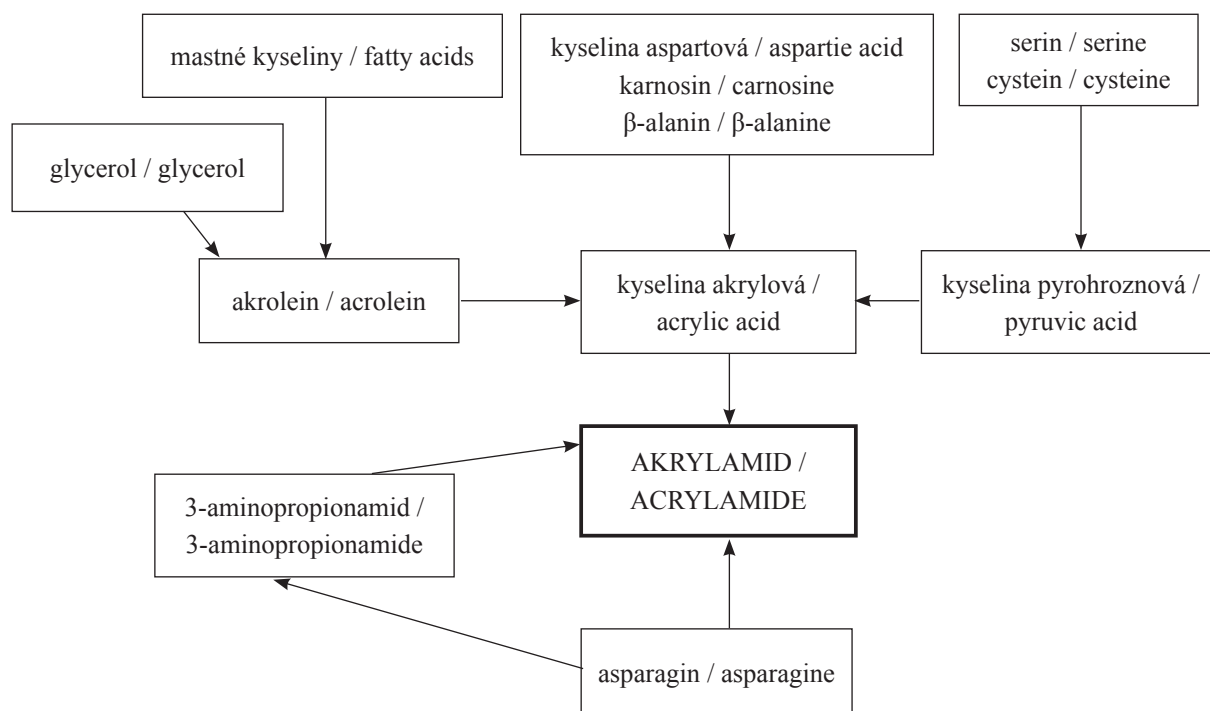
V současné době je kladen vysoký důraz na kvalitu a bezpečnost potravin. Potravinu nejsou kontaminovány pouze mikroorganismy, ale i různými chemickými látkami. Mnoho studií se zabývá procesními kontaminanty, což jsou látky vznikající v průběhu zpracování potravin. Bylo zjištěno několik toxických látek, které se přirozeně v potravinách nevyskytují, ale které v nich mohou vznikat během jejich technologického a především tepelného zpracování. Jednou z nich je i akrylamid.

Vysoký obsah akrylamidu byl nalezen zejména v potravinách s vysokým obsahem škrobu, jako jsou potraviny z brambor a obilovin. Akrylamid v potravinách vzniká v průběhu Maillardovy reakce a jeho prekurzory jsou redukující cukry a aminokyselina asparagin (Velíšek, 2009). Množství reakčních mechanismů vzniku akrylamidu v potravinách závisí na složení potravin a na podmínkách zpracování. Za hlavní mechanismus vzniku akrylamidu jsou považovány reakce mezi volnou geneticky kódovanou neesenciální aminokyselinou asparaginem a redukujícími cukry při teplotách nad 120 °C (Friedman, 2003; Ciesarová, 2005), kdy vzniká celá řada velmi reaktivních karbonylových sloučenin. Vedle těchto možností bylo na modelových systémech prokázáno, že za určitých podmínek se na tvorbě akrylamidu podílí i akrolein a akrylová kyselina po reakci s dusíkatými látkami v potravinách bohatých na lipidy (obr. 1), (Eriksson, 2005).

1 INTRODUCTION

Food quality and safety have been highly emphasized currently. Food is contaminated not only with microorganisms but also with various chemical substances. A number of studies have investigated the process contaminants, i.e. substances formed during processing of food. Several toxic substances which do not naturally occur in food but which can be produced during food technological, namely thermal, processing have been identified. Acrylamide is one of them.

High acrylamide content has been found namely in food with high starch content, e.g. food made from potatoes and cereals. Acrylamide in food is formed during the Maillard's reaction, its precursors being reducing sugars and amino acid asparagine (Velíšek, 2009). The quantity of reaction mechanisms of the acrylamide origin in food depends on food composition and processing conditions. The main mechanism of the acrylamide formation are reactions between free genetically coded non-essential amino acid asparagine and reducing sugars at temperatures above 120 °C (Friedman, 2003; Ciesarová, 2005) when many very reactive carbonyl compounds are produced. In addition, research conducted on model systems has proven that under certain conditions, acrolein and acryl acid also participate in acrylamide formation after reaction with nitrogenous substances in food rich in lipids (Fig. 1), (Eriksson, 2005).



Obr. 1 Vznik akrylamidu (Eriksson, 2005) / Fig. 1 Acrylamide formation (Eriksson, 2005)

Akrylamid má vysoký potenciál vyvolat široké spektrum toxických účinků, včetně neurotoxických (Eriksson, 2005). Na základě provedených studií byl akrylamid zařazen do skupiny 2A, jako pravděpodobný lidský karcinogen (Dunovská et al., 2003). In vivo může být akrylamid metabolizován na epoxid glycidamid (obr. 2), který vykazuje stokrát až tisíckrát vyšší reaktivitu s DNA, než samotný akrylamid (Peterson, 2009).

Vzhledem k možným nežádoucím účinkům akrylamidu na lidské zdraví je usilováno o snížení jeho množství v potravinách, a to především výběrem vhodných surovin a úpravou technologických postupů výroby potravin (Sanny et al., 2013). Pro kontrolu optimalizované výroby a ochranu spotřebitele je nutné mít vhodnou analytickou metodu ke sledování obsahu akrylamidu v rizikových potravinách. Jednou z možností stanovení obsahu akrylamidu v potravinách, po jeho derivatizaci bromem, je analýza metodou GC/MSD (Mikulíková, Sobotová, 2007).

Acrylamide has a high potential to induce a wide spectrum of toxic effects, including neurotoxic (Eriksson, 2005). Based on studies conducted, acrylamide was classified as group 2A, probably carcinogenic to humans (Dunovská et al., 2003). In vivo, acrylamide may be metabolized to epoxide glycidamide (Fig. 2) exhibiting hundred to thousand-fold higher reactivity with DNA than the acrylamide alone (Peterson, 2009).

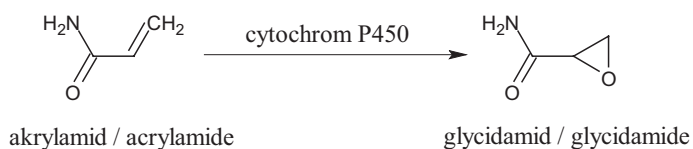
Considering possible undesirable acrylamide effects on human health, the effort to decrease its content in foods, mainly by choosing suitable raw materials and adjusting technological procedures used for food production, is highly desirable (Sanny et al., 2013). For the control of food optimized production and consumer protection, the proper analytical method for checking acrylamide in risky foods is needed. The analysis using the GC/MSD method is one of possibilities for the determination of acrylamide content in foods after derivatization with bromine (Mikulíková and Sobotová, 2007).

2 MATERIÁL A METODY

2.1 Použité chemikálie a přístroje

Akrylamid (1 mg.ml⁻¹) v methanolu (Absolute Standards, USA), (¹³C₃) akrylamid (1 mg.ml⁻¹) v methanolu (Cambridge Isotope Laboratories, USA), 2,3 – dibromopropionamid (1 mg.ml⁻¹) v methanolu (Absolute Standards, USA), brom (Merck, Německo), bromid draselný (ML Chemika, ČR), kyselina bromovodíková (Merck, Německo), thiosíran sodný a triethylamin (Merck, Německo), methanol a etylacetát v čistotě pro HPLC (Sigma – Aldrich, ČR).

Pro stanovení obsahu bromderivátu akrylamidu v analyzovaných vzorcích byl použit plynový chromatograf Trace GC Ultra Finnigan, kombinovaný s hmotnostním detektorem Trace DSQ Thermo Finnigan. Separace byla provedena na kapilární koloně DB – WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm; J&W Scientific, USA).



Obr. 2 Přeměna akrylamidu in vivo na glycidamid (Peterson, 2009) / Fig. 2 Conversion of acrylamide to glycidamide in vivo (Peterson, 2009)

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Chemicals and Instruments

Acrylamide (1 mg.ml⁻¹) in methanol (Absolute Standards, USA), (¹³C₃) acrylamide (1 mg.ml⁻¹) in methanol (Cambridge Isotope Laboratories, USA), 2,3 – dibromopropionamide (1 mg.ml⁻¹) in methanol (Absolute Standards, USA), bromine (Merck, Germany), potassium bromide (ML Chemika, CR), hydrobromic acid (Merck, Germany), sodium thiosulphate and trimethylamine (Merck, Germany), methanol and ethyl acetate in purity for HPLC (Sigma – Aldrich, CR).

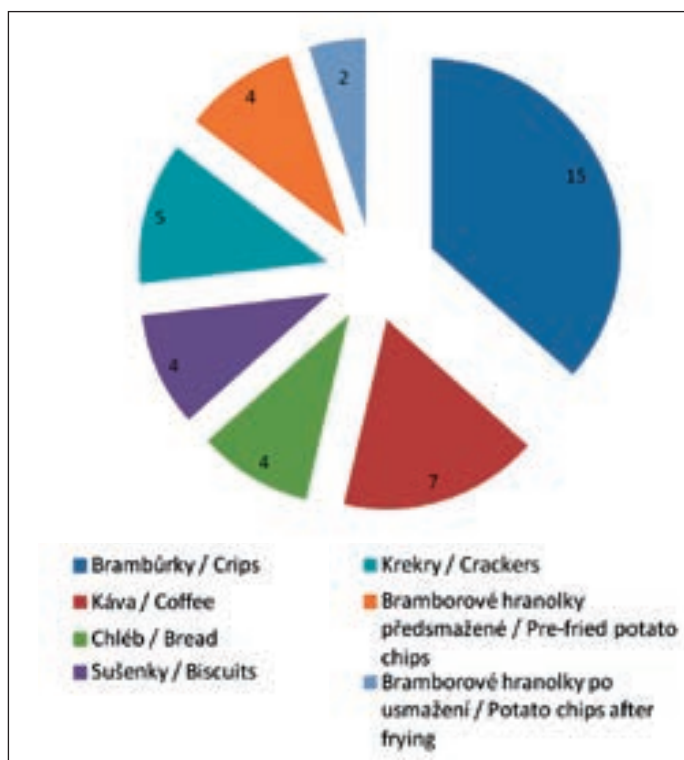
The gas chromatograph Trace GC Ultra Finnigan with the mass detector Trace DSQ Thermo Finnigan was used for the assessment of acrylamide bromine derivate in the analyzed samples. Separation was conducted using the capillary column DB – WAX (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm; J&W Scientific, USA).

2.2 Samples

The food samples selected for the analysis were split into seven groups (Fig. 3): potato crisps, coffee, bread, biscuits, crackers, pre-fried potato chips and fried potato chips. Totally, 41 food samples bought in retail shops were analyzed. The selected consumption basket was set up based on several factors: product consumption, consumers' brand preference, product availability.

2.3 Sample preparation for GC/MSD

Internal standard (¹³C₃ acrylamide) and distilled water (60 °C) were added to the ground sample. After sonification in ultrasonic bath, the



Obr. 3 Zastoupení analyzovaných vzorků / Fig. 3 Representation of the analyzed samples

2.2 Vzorky

Potraviny vybrané k analýze byly rozděleny do sedmi skupin (obr. 3): bramborové lupínky, káva, chléb, sušenky, kreky, bramborové hranolky před smažením a smažené bramborové hranolky. Celkem bylo analyzováno 41 vzorků, které byly zakoupeny v obchodní síti. Zvolený spotřební koš byl sestaven na základě několika faktorů: potřeba výrobku, preference značky spotřebiteli, dostupnost produktů.

2.3 Příprava vzorků pro GC/MSD

K pomletému vzorku byl přidán vnitřní standard (značený akrylamid – $^{13}\text{C}_3$) a destilovaná voda o teplotě 60 °C. Po sonifikaci v ultrazvukové lázni byl homogenát kvantitativně převeden do centrifugačních zkumavek a odstředěn. K 5 ml supernatantu byl přidán bromid draselný a kyselina bromovodíková (výsledné pH 0–1). Po vychlazení byla přidána bromová voda. Po ukončení bromace byl přebytečný brom titrován thiosíranem sodným do odbarvení. K vodnému roztoku byl přidán ethylacetát a obsah byl protřepán. Po odstředění byl z organické fáze odpipetován 1 ml do plastové mikrozkušavky a byl přidán triethylamin. Mikrozkušavky byly protřepány a po 15 minutách odstředěny. Po odstředění byl obsah zkumavek převeden do skleněných vialek a analyzován na GC/MSD.

2.4 Analýza vzorků pomocí GC/MSD

Pro stanovení obsahu bromderivátu akrylamidu v analyzovaných vzorcích byl použit plynový chromatograf Trace GC Ultra Finnigan,

homogenát was transferred quantitatively into centrifugal tubes and centrifuged. Potassium bromide and hydrobromic acid (resulting pH 0–1) were added to 5 ml of supernatant. After cooling, bromine water was added. After bromination, the excess bromine was titrated with sodium thiosulphate till discoloration. Ethyl acetate was added to each tube and the suspension was shaken. Afterwards, the content of tubes was centrifuged at 5000 rpm⁻¹ for 5 minutes. After centrifugation, 1 ml of organic phase was delivered with a pipette to a plastic microtube and triethylamine was added. Microtubes were shaken for 15 minutes and then centrifuged. After centrifugation, the content of tubes was transferred to glass vials and analyzed using GC/MSD.

2.4 Analysis of samples using GC/MSD

The gas chromatograph Trace GC Ultra Finnigan with the mass detector Trace DSQ Thermo Finnigan was used for the determination of acrylamide bromine derivate content in the analyzed samples. The separation was carried out on the DB – WAX capillary column, with helium as a carrier gas. The mass selective detector operated in selected ion monitoring (SIM) mode with positive electron impact (EI) ionization.

The identification of 2 – bromopropenamide was conducted based on retention time and specific m/z 149 and 151 ions, quantification was performed using a calibration curve. To achieve reliable results and maximum selectivity, isotopically marked acrylamide ($1,2,3-^{13}\text{C}_3$) m/z 152 and 154 was used as an internal standard.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The prepared samples were analyzed on the gas chromatograph with mass detector. Quantification was carried out using a calibration curve, the curve was linear in the range from 75–1550 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ($r^2 = 0.9998$). The linear scope was sufficient for the analysis of real samples. The determined limit of quantification using the GC/MSD method was 25 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Yield of extraction and derivation was quantified using the inner standard, isotopically marked ($^{13}\text{C}_3$) acrylamide which was added to the sample prior to the extraction. Extraction yield varied from 72 to 98%. The results of acrylamide contents in the analyzed samples are given in Table 1.

Acrylamide content in potato crisps moved in the interval of 160–1530 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Similar results were also reported by the JECFA in the summary study performed in 2002 to 2004. Recommendation of the European Commission no. 2013/647/EU gives the indicative value of acrylamide content in potato crisps of 1000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Acrylamide values in ground coffee moved in the range from 240 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ to 358 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, this corresponds to the results of control measurement performed by the SZPI in the period of 2005–2011, with acrylamide content in roasted ground coffees reported in the amount from 87 to 460 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. These values were also confirmed by the study performed by Andrzejewski et al. (2004) who found acrylamide concentrations from 40 to 400 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ in ground coffee. The lowest acrylamide content (240 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) was detected in 100% Arabica, this could be due to a lower content of free asparagines than in the Robusta type of coffee (Ciesarová, 2005). No acrylamide was detected in instant coffee. Recommendation of the European Commission no. 2013/647/ES gives the indicative value of acrylamide in roasted coffee of 450 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Acrylamide concentration in the bread samples was detected in the scope from 78–125 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Acrylamide was not detected in one sample. Bread contains acrylamide mainly in its crust and its content

Tab. 1 Obsah akrylamidu v analyzovaných vzorcích ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) / Table 1 Acrylamide content in the analyzed samples ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)

| Vzorek / Sample | n | Rozmezí / Range | Průměrný obsah / Average content |
|---|----|-----------------|----------------------------------|
| Brambůrky / Crisps | 15 | 160 – 1530 | 836 |
| Káva / Coffee | 7 | < 25 – 358 | 307 |
| Chléb / Bread | 4 | < 25 – 125 | 102 |
| Sušenky / Biscuits | 4 | 100 – 259 | 206 |
| Krekry / Crackers | 5 | 118 – 470 | 333 |
| Bramborové hranolky přesmažené / Pre-fried potato chips | 4 | 65 – 137 | 99 |
| Bramborové hranolky po usmažení / Potato chips after frying | 2 | 1582 – 1588 | 1586 |
| Celkem / Total | 41 | – | – |

kombinovaný s hmotnostním detektorem Trace DSQ Thermo Finnigan. K separaci byla použita kapilární kolona DB-Wax, nosným plynem bylo helium. Hmotnostně selektivní detektor pracoval v SIM módu, s pozitivní elektron impakt (EI) ionizací. Identifikace 2-brompropenamidu byla provedena na základě retenčního času a specifických iontů m/z 149 a 151, kvantifikace byla provedena pomocí kalibračních křivek. Pro spolehlivost výsledků a dosažení maximální selektivity byl použit jako vnitřní standard izotopicky značený akrylamid ($1,2,3 - ^{13}C_3$), m/z 152 a 154.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

Připravené vzorky byly analyzovány na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem. Kvantifikace byla provedena pomocí kalibračních křivek, která byla lineární v rozmezí $75\text{--}1550 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($r^2 = 0,9998$). Lineární rozsah byl dostatečný pro analýzu reálných vzorků. Stanovený limit kvantifikace metodou GC/MSD byl $25 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Výtěžnost extrakce a derivatizace byla stanovena na vnitřní standard, izotopicky značený ($^{13}C_3$) akrylamid, který byl přidán ke vzorku před extrakcí. Výtěžnost extrakcí se pohybovala v rozmezí 72 až 98 %. Výsledky obsahu akrylamidu v analyzovaných vzorcích uvádí tab. 1.

Obsah akrylamidu v brambůrkách se pohyboval v intervalu $160\text{--}1530 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Podobné výsledky uvádí i souhrnná zpráva JECFA z let 2002 až 2004. Doporučení Evropské komise č. 2013/647/ES uvádí směrné hodnoty obsahu akrylamidu v brambůrkách $1000 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

V mleté kávě se hodnoty akrylamidu pohybovaly v rozmezí od $240 \mu\text{g.kg}^{-1}$ do $358 \mu\text{g.kg}^{-1}$, což odpovídá výsledkům kontrolního měření provedeného SZPI během let 2005 – 2011, kdy pražené mleté kávy obsahovaly akrylamid v množství od 87 do $460 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Tyto hodnoty potvrdily i Andrzejewski et al. (2004) ve své studii, kdy v mleté kávě zjistili koncentrace akrylamidu v rozmezí od 40 do $400 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Nejnižší obsah akrylamidu ($240 \mu\text{g.kg}^{-1}$) obsahovala 100% Arabica, což může být způsobeno nižším obsahem volného asparaginu než v kávě typu Robusta (Ciesarová, 2005). V instantní kávě nebyl akrylamid detekován. Doporučení Evropské komise č. 2013/647/ES uvádí směrné hodnoty obsahu akrylamidu v pražené kávě $450 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Koncentrace akrylamidu ve vzorcích chleba byla stanovena v rozmezí $78\text{--}125 \mu\text{g.kg}^{-1}$. V jednom vzorku nebyl akrylamid detekován. Chléb obsahuje akrylamid především ve své kůrce a jeho obsah závisí zejména na druhu a stupni vymletí mouky (Granby et al., 2008), fermentaci, době a teplotě kvašení, použití kyseliny citronové nebo mléčné, době a teplotě pečení (Konings, 2007). Množství akrylamidu v chlebu se obecně pohybuje od 15 až do $161 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (v silně pečeném pšeničném chlebu). Žitný chléb upečený za stejných podmínek obsahoval vyšší koncentraci akrylamidu, a to $68\text{--}205 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Granby et al., 2008; Konings et al., 2007). Doporučení Evropské komise č. 2013/647/ES uvádí směrné hodnoty obsahu akrylamidu v pšeničném chlebu $80 \mu\text{g.kg}^{-1}$ a v jiném než pšeničném chlebu $150 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Vzorky sušenek vykazovaly nízký až střední obsah akrylamidu. Koncentrace akrylamidu v sušenkách se pohybovala v rozmezí $100\text{--}259 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Konings et al. (2007) ve své práci naměřili nižší koncentraci akrylamidu v sušenkách $44\text{--}121 \mu\text{g.kg}^{-1}$, naproti tomu Taeymans et al. (2004) naměřily výrazně vyšší obsah akrylamidu v sušenkách v porovnání s touto prací. Doporučení Evropské komise č. 2013/647/ES uvádí směrné hodnoty obsahu akrylamidu pro sušenky $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Obsah akrylamidu ve vzorcích kreků se pohyboval v rozmezí $118\text{--}470 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Obdobné výsledky jsou uvedeny v závěrečné zprávě SZPI z monitorování akrylamidu v krekrech z let 2008–2010, kdy byl zjištěn obsah akrylamidu v intervalu $94\text{--}715 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Doporučení Evropské komise č. 2013/647/ES uvádí směrné hodnoty obsahu akrylamidu pro krekry jiné než bramborové $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Obsah akrylamidu v předsmažených bramborových hranolcích se pohyboval v intervalu $66\text{--}137 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Nízké koncentrace akrylamidu v předsmažených produktech potvrzují i závěrečné kontrolní zprávy SZPI z let 2007 a 2010, které uvádějí koncentraci akrylamidu v rozmezí $56\text{--}220 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Pro porovnání a zjištění, jaké je množství akrylamidu v hranolcích předsmažených a po usmažení, byly dva vzorky podrobeny tepelné úpravě, kdy byly po dobu 10 minut při teplotě 180°C smaženy ve slunečnicovém oleji. Po tepelné úpravě se koncentrace akrylamidu v hranolcích zvýšila více než desetkrát. Vzorek, který před smažením vykazoval množství akrylamidu pouze $137 \mu\text{g.kg}^{-1}$, obsahoval po fritování $1588 \mu\text{g.kg}^{-1}$ akrylamidu. Stejný efekt byl zaznamenán i u druhého vzorku, kde se původní koncentrace $101 \mu\text{g.kg}^{-1}$ akrylamidu zvýšila po smažení na hodnotu $1583 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Výsledky experimentu se smažením hranolků podporují snahu o aplikaci technologických postupů v potravinářském

Dobré rozhovory.

Dobré obchody.



braubeviale.de

Setkání chmele se „Single Malt“. Veletrh, který spojuje.

Co spojuje pivovarnické řemeslo a prvotřídní lihoviny? Veletrh BrauBeviale 2015 – zde se během rozhovorů rodí myšlenky, zde se určují trendy, zde se setkává branže! Těšte se 1.100 vystavovatelů, s vynikajícími surovinami, průkopnickými technologiemi a kreativními výrobními a marketingovými nápady.

Vítejte doma! braubeviale.de

BrauBeviale2015

Raw Materials | Technologies | Logistics | Marketing

Norimberk, Německo | 10.–12. listopadu

Informace: PROveletrhy s.r.o.
Tel +4 20.2 20 51 19 74 | info@proveletrhy.cz

NÜRNBERG MESSE

průmyslu minimalizující tvorbu akrylamidu, které ve své práci uvádí např. Sanny et al. (2013). Doporučení Evropské komise č. 2013/647/ES uvádí směrné hodnoty obsahu akrylamidu pro hranolky k přímé spotřebě 600 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

4 ZÁVĚR

V této práci byl stanovován obsah akrylamidu ve 41 vzorcích potravin rozdělených do jednotlivých skupin podle složení matrice. Mezi analyzovanými potravinami byly bramborové lupínky, káva, chléb, sušenky, krekry, bramborové hranolky před smažením a smažené bramborové hranolky. Pro analýzu byla použita metoda GC/MSD, před níž byl akrylamid derivatizován bromací.

Přítomnost akrylamidu byla potvrzena ve většině analyzovaných vzorků. Akrylamid nebyl detekován pouze v instantní kávě a v slunečnicovém chlebu. Obsah akrylamidu v analyzovaných potravinách koreloval s výsledky jiných studií.

Výsledné množství akrylamidu v potravinách je možné ovlivňovat v jednotlivých stádiích jejich technologického zpracování. Eliminace akrylamidu je ovlivněna mnoha faktory. Mezi základní faktory patří výběr vhodné suroviny a uplatnění správných agronomických postupů, kterými lze omezit obsah redukcí cukrů a aminokyseliny asparaginu ve vstupní surovině. Dalším a neméně důležitým krokem je vhodná úprava technologického postupu výroby potravin. Zde má velký význam především změna pH roztoků používaných při blanšování, anebo přidavek jiných látek (např. glycin, asparaginasa). Nej důležitějším faktorem z hlediska obsahu akrylamidu v potravinách je finální úprava potravin, kdy se doporučuje při tepelném zpracování potravin používání nižších teplot po delší dobu.

Akrylamid je na základě studií zařazen do 2A skupiny, jako potenciální lidský karcinogen. Spotřebitelé by z tohoto důvodu měli být při výběru potravin pečliví a obezřetní a měli by se vyvarovat větší konzumaci potravin, u kterých je pravděpodobný vyšší obsah akrylamidu.

V současné době neexistuje žádný legislativní limit, který by stanovil maximální hodnoty pro množství akrylamidu v potravinách. Evropskou komisí však bylo vydáno doporučení komise č. 2013/647/ES o monitorování hladin akrylamidu v potravinách, které uvádí směrné hodnoty akrylamidu v různých potravinách založené na sledování údajů EFSA z let 2007 – 2012, což dokládá závažnost dané problematiky nejen v ČR, ale i v rámci EU.

PODĚKOVÁNÍ

Tato studie byla financována z institucionální podpory Ministerstva zemědělství ČR (č. RO1915).

LITERATURA / REFERENCES

- Ciesarová, Z., 2005: Minimalizácia obsahu akrylamidu v potravinách. Chem. Listy, 99(7): 483–491. ISSN: 0009-2770.
- Ciesarová, Z., Kukurová, K., Bednářková, A., Morales F. J., 2009: 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., 48 (1): 20–30. ISSN: 1336-8672.
- Dunovská, L., Hajšlová, J., Poustka, J., Čajka, T., 2003: Akrylamid v potravinách (*Acrylamide in food*). Sborník sdělení XXXIV. Symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin (*Proceedings of the 34th Symposium on new trends in food production and analysis*), Skalský Dvůr, Czech Republic, May 26–28: 331–334. ISBN: 8090267165 9788090267169.
- Eriksson, N. S., 2005: Acrylamide in food products: *Identification, formation and analytical technology*. Ph. D. Thesis. Stockholm: Stockholm University, Department of Environmental Chemistry, p. 91.
- Friedman, M., 2003: Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review. J. Agric. Food Chem., 51(16): 4504–4526. DOI: 10.1021/jf030204+.
- Granby, K., Nielsen, N. J., Hedegaard, R. V., Christensen, T., Kaan, M., Skibsted, L. H., 2008: Acrylamide – asparagine relationship in baked/toasted wheat and rye breads. Food Addit. Contam., 25 (8): 921–929. DOI: 10.1080/02652030801958905.
- Konings, E. J. M., Ashby, P., Hamlet, C. G., Thompson, G. A. K., 2007: Acrylamide in cereal and cereal products: A review on progress in level reduction. Food Addit. Contam., 24 (S1): 47–59. DOI: 10.1080/02652030701242566.
- Mikulíková, R., Sobotová, K., 2007: Determination of acrylamide in malt with GC/MS: Acta Chim. Slov., 54: 98–101. ISSN 1318-0207.

depends namely on a flour type and degree of milling (Granby et al., 2008), fermentation time and temperature, use of ascorbic or lactic acid, baking time and temperature (Konings, 2007). The acrylamide amount in bread generally moved from 15 to 161 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (in well baked wheat bread). Rye bread baked under the same conditions contained a higher acrylamide concentration, from 68–205 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Granby et al., 2008; Konings et al., 2007). Recommendation of the European Commission no. 2013/647/EU gives the indicative value of acrylamide content in wheat bread of 80 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, and 150 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ in other breads.

The biscuit samples exhibited low to medium acrylamide content. Acrylamide concentration in biscuits moved in the scope from 100–259 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Konings et al. (2007) in their study measured lower concentration of acrylamide in biscuits (44–121 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) compared to Taeymans et al. (2004) who found significantly higher acrylamide content in biscuits. Recommendation of the European Commission no. 2013/647/ES gives the indicative value of acrylamide content in biscuits of 500 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Acrylamide content in the samples of crackers moved from 118–470 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, similar results were presented in the final report of SZPI on monitoring of acrylamide in crackers during 2008–2010, when acrylamide content in the interval of 94–715 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ was detected. Recommendation of the European Commission no. 2013/647/EU gives the indicative values of acrylamide content for crackers other than those made from potato of 500 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Acrylamide content in pre-fried potato chips moved from 66–137 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Low acrylamide concentrations in pre-fried products were also confirmed in the final report of the SZPI from 2007 and 2010, which gave acrylamide concentration in the range of 56–220 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. For the comparison and detection of acrylamide amounts in pre-fried chips and chips after frying, two samples were thermally processed, they were fried in sunflower oil at 180 °C for 10 minutes. Acrylamide concentration increased more than ten times after the thermal treatment. The sample exhibiting before frying acrylamide content of only 137 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ contained after fritting 1588 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ of acrylamide. The same effect was recorded also in the second sample where the original acrylamide concentration of 101 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ increased after frying to the value of 1583 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. The results of the frying experiment support the effort for the implementation of the technological procedures in food industry minimizing acrylamide formation as recommended e.g. by Sanny et al. (2013). Recommendation of the European Commission no. 2013/647/ES gives the indicative value of acrylamide content in chips for direct consumption of 600 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

4 CONCLUSIONS

In this study acrylamide content was assessed in 41 food samples split to the individual groups according to the matrix composition. The analyzed food samples included potato crisps, coffee, bread, biscuits, crackers, pre-fried potato chips and fried potato chips. Prior to the analyzes using the GC/MSD method, acrylamide was bromine derivatized.

The acrylamide presence was confirmed in most of the analyzed samples. Acrylamide was not detected only in instant coffee and sunflower bread. Acrylamide content in the analyzed food samples was in correlation with the results of other studies.

The final acrylamide amount in food can be affected in the individual stages of their technological processing. Elimination of acrylamide is affected by many factors. The basic factors include selection of suitable raw materials and application of correct agricultural practices, which can reduce content of reducing sugars and amino acid asparagines in initial raw materials. The appropriate adjustment of the technological food production process is another and equally important step. Here, change of pH of the solutions used for blanching, or addition of other substances (e.g. glycine, asparaginase) play an important role. The most important factor in terms of the acrylamide content in food is final food treatment; for food thermal processing, the use of lower temperatures for a longer time is recommended.

Based on studies, acrylamide has been classified as a potential human carcinogen (2A group). For this reason, the consumers should be careful when choosing food and should avoid the consumption of food which is likely to contain a higher acrylamide content.

Currently, no legislative limit setting the maximal values for the acrylamide content in food exists. However, the European Commission issued the recommendation no. 2013/647/EU about monitoring of the acrylamide levels in food giving the indicative values of acryl-

- Peterson, E. V., 2009: Analysis of Acrylamide and Anthocyanins in Food, Extraction Optimization for Challenging Analytes. Acta Universitatis Upsaliensis. *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 687.59 pp. Uppsala. ISBN 978-91-554-7646-5.
- Sanny, M., Luning, P. A., Jinap, S., Bakker, E. J., Van Boekel, M. A. J. S., 2013: Effect of frying instructions for food handlers on acrylamide concentration in french fries: An explorative study. *J. Food Prot.* 76(3): 462–72. ProQuest Agricultural Science Collection. ISSN 0362-028X.
- Taeymans, D., Wood, J., Ashby, P., Blank, I., Studer, A., Stadler, R. H., Gondé, P., Van Eijck, P., Lalljie, S., Lindblom, M., Matissek, M., Müller, D., Tallmadge, D., O'Brien, J., Thomson, S., Silvano, D., Whitmore, T., 2004: A Review of Acrylamide: An Industry Perspective on Research, Analysis, Formation, and Control. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44 (5): 323–347. DOI: 10.1080/10408690490478082
- Velíšek, J., Hajšlová, J., 2009: *Chemie potravin*. Vyd. 9. Tábor: OSSIS, 411–416 s. ISBN 978-80-86659-16-3.

amide in various foods based on data obtained by EFSA in the period of 2007 – 2012, confirming thus the importance of this issue not only in the CR, but also within the whole EU.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by the institutional support of the Ministry of Agriculture of the Czech Republic (No. RO1915).

*Do redakce došlo / Manuscript received: 14. 4. 2015
Přijato k publikování / Accepted for publication: 7. 6. 2015*

Pestrý svět piva

Barley wine

Barley wine je jednoznačným důkazem, že i pivo může být zdrojem velmi bohatého spektra chutí a vůní, jako je tomu u nejlepších vín. Po prvním doušku Barley wine to musí uznat každý, kdo rozezná kvalitní jídlo nebo nápoj...

Již v Antickém Řecku bylo ječné víno zmiňováno několika historiky a filosofy. S největší pravděpodobností se ale jednalo o úplně jiný nápoj, než ho známe dnes, neboť v té době ještě nebyl chmel využíván pro výrobu piva. Ten se začal používat až o mnoho století později.

V moderní historii bylo pivo Barley wine vyvinuto v Anglii jako odpověď na silná aromaticky výrazná vína oblíbená mezi místní šlechtou během druhé poloviny 18. století. V této době bylo ječné víno tak vzácné, že ho mohla konzumovat právě jenom šlechta a pouze ve výjimečných případech i nejbohatší neurození. První ječné víno, se kterým bylo v Anglii volně obchodováno, bylo pivo z pivovaru Bass pod názvem No. 1 Ale, a to v roce 1870.

V Americe bylo toto pivo poprvé uvařeno v pivovaru Anchor v San Francisku až v roce 1975 pod názvem Old Foghorn Barleywine. Název spojený do jednoho slova byl zpočátku velmi často používán v USA, aby se zbránilo záměně za víno a nebylo daněno a regulováno jinak, než by mělo být. V současnosti jsou používány k označení obě varianty, ale na etiketě je současně název „Ale“. V současné době je toto pivo již téměř výhradně vyráběno v USA.

Barley wine je velmi silné pivo s obsahem alkoholu od 8 do 12% a není výjimkou pivo s obsahem alkoholu nad 12% obj. V devadesáti devíti procentech se jedná o piva svrchně kvašená. Použití slova víno v názvu



tohoto piva vychází z podobnosti obsahu alkoholu s vínem. Existují dva základní typy ječných vín. Původní typ anglický je typický nízkou hořkostí (35–70 IBU) a používá velmi lehkou chmelovou vůni. Jeho barva se mění od červeno zlaté až po „černou“ do 50 j. EBC. Oproti tomu americký typ je barevně stálý, Američané sami tuto barvu popisují jako světle hnědou, Evropan ji vnímá spíše jako tmavší jantarovou. American Barley wine má mnohem vyšší hořkost (50–120 IBU), jako většina amerických stylových piv, a má výrazné chmelové aroma.

Zpravidla nejsou piva typu Barley wine vařena v průběhu celého roku, ale jedná se o sezónní záležitost. Většinou je nové pivo dodáváno na trh v období pozdního podzimu, jedná se totiž o zázračně bohaté nápoje, které rozzáří duši a zahřejí tělo. Barley wines jsou vyráběna také jako ročníková piva, tzv. vintage, která jsou určena hlavně k archivaci na dobu většinou 10 let, což je jinak pro pivo neobvyklé.

Až na ojedinělé výjimky se Barley wine připravuje infuzní technologií, v Americe nejčastěji s jednou zcukřovací teplotou 68 °C, v Anglii je toto pivo také připravováno infuzně, ovšem s prodlevami na dvou cukrotvorných teplotách. Chmelovar se velmi liší pivovar od pivovaru, a to zejména v jeho délce, která se pohybuje od 60 do 120 minut, a také ve způsobu chmelení. To je prováděno buď jednou nebo více dávkami postupně, nebo neobvykle neustálým přisypáváním chmele po celou dobu chmelovaru. Tyto „extrémní“ techniky jsou opět dominantou amerických Craft Breweries. Při chmelení není preferována žádná speciální odrůda, záleží pouze na chuti sládky a orientaci daného pivovaru. Ke kvašení se používají kmeny s velmi vysokou tolerancí k alkoholu.

Old Foghorn (Anchor Brewing company)

Tato značka je první svého druhu na americkém trhu. Je pro ni typická výrazná hořkost a chmelové aroma, což je znak všech amerických Barley wines. Toto pivo leží minimálně devět měsíců a po celou dobu leží na chmelu. Chmelová hořkost a aroma jsou citlivě sladěny s příjemnou a silnou plností a ovocnými tóny v chuti. Do vůně se kromě citrusových a meruňkových tónů, které jinak těžkou vůni piva odlehčují, dostává také sladová až olejovitá vůně daná silou piva. Toto pivo je vhodné pro zimní večery po náročném dni, je to také výborný digestiv po bohaté večeři.

Martin Slabý, Jana Olšovská

