

Hanna Mojska, Iwona Gielecińska, Katarzyna Świdorska

ZAWARTOŚĆ AKRYLOAMIDU W RÓŻNYCH RODZAJACH PIECZYWA W POLSCE

Zakład Żywności i Suplementów Diety Instytutu Żywności i Żywienia
Kierownik: dr n. rol. *K. Stoś*

Celem pracy była ocena zawartości akryloamidu w różnym rodzajach pieczywa dostępnego na polskim rynku. Oznaczanie zawartości akryloamidu wykonano metodami GCQ-MS/MS i LC-MS/MS. Zawartość akryloamidu w różnych rodzajach pieczywa wahała się od 13 µg/kg w drożdżówkach do 430 µg/kg w pieczywie chrupkim.

Hasła kluczowe: akryloamid, pieczywo, zawartość.
Key words: acrylamide, bread, content.

Akryloamid powstaje w czasie termicznego przetwarzania żywności jako jeden z produktów reakcji *Maillarda* zachodzącej pomiędzy wolną asparaginą a cukrami redukującymi. W badaniach na zwierzętach stwierdzono, że akryloamid wykazuje działanie neurotoksyczne, genotoksyczne i kancerogenne (1, 2). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem w 1994 r. uznała akryloamid za związek „prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi” (grupa 2A) (3). Głównym źródłem akryloamidu są produkty z ziemniaków (frytki, chipsy), przetwory zbożowe (m in. płatki śniadaniowe, krakersy, pieczywo) oraz kawa.

Z badań prowadzonych w Instytucie Żywności i Żywienia w ostatnich latach wynika, że pieczywo dostarcza, w zależności od grupy wiekowej, od 33% do 49% całkowitego pobrania akryloamidu z dietą (4).

Celem pracy była ocena zawartości akryloamidu w różnym rodzajach pieczywa dostępnego na polskim rynku.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły 94 próbki różnego rodzaju pieczywa, pobrane w latach 2006 - 2010 na terenie całego kraju. Jedną próbkę produktu stanowiły co najmniej 2 produkty handlowe lub jednostkowe, pochodzące z tej samej partii produkcyjnej (tab. I). Pobrane próbki były przechowywane w temperaturze pokojowej (pieczywo chrupkie) lub w stanie zamrożonym w temperaturze -20°C (pozostałe rodzaje pieczywa) do czasu przygotowania średniej próby. Przygotowanie średniej próby polegało na rozdrobieniu, wymieszaniu próbek, podwójnym zhomogenizowaniu oraz przetarceniu przez sito.

Tabela I. Materiał do badań

Tabele I. Sampling

Rodzaj pieczywa	Ilości sztuk pieczywa, z których przygotowano jedną średnią próbkę do badań
chleb pszenno-żytni (n = 42)	2-10 bochenków
chleb żytni (n = 3), razowy (n = 7), graham (n = 4)	2 bochenki
pumpernikiel (n = 5), pieczywo chrupkie (n = 11)	2 opakowania jednostkowe
bułki pszenne (n = 9), grahamki (n = 4)	5 bułeczek lub 2 bułki wrocławskie
bułki maślane (n = 5)	4 rogalce słodkie lub 4 bułki maślane lub 2 chałki ozdobne
drożdżówki (n = 4)	4 bułki z różnymi nadzieniami w zależności od asortymentu w piekarni: jagodzianki, bułka z budyniem, jabłkiem, marmoladą, serem, makiem lub rodzynkami.

Badanie zawartości akryloamidu w pieczywie prowadzono dwoma metodami:

- metodą chromatografii gazowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (GCQ-MS/MS) – próbki przebadane w latach 2006 – 2008 (38 próbek). Analizę chromatograficzną wykonano na aparacie GCQ firmy Finnigan wyposażonym w detektor masowy z pułapką jonową oraz dozownik typu split/splitless. Próbkę w ilości 1 µl analizowano techniką MS/MS z wykorzystaniem EI (70 eV). Analizę zawartości akryloamidu prowadzono na kolumnie chromatograficznej Rtx-5 MS firmy Restek. Wynik został przyjęty jako średnia z trzech równoległych oznaczeń (5).

- metodą chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) – próbki przebadane w latach 2009 – 2010 (56 próbek). Oznaczenia prowadzono na aparacie UltraMate 3000 firmy Dionex sprzężonym ze spektrometrem mas 3200 QTrap firmy Applied Biosystems. Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie HYPERCARB firmy Thermo Scientific. Wynik został przyjęty jako średnia z dwóch równoległych oznaczeń.

Wyniki zostały skorygowane o odzysk dla danego rodzaju żywności. W obu metodach analizę prowadzono w obecności wzorca wewnętrznego – akryloamidu deuterowanego. Identyfikacja badanych związków została przeprowadzona na podstawie czasów ich retencji i widma masowego (5).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki zawartości akryloamidu w pieczywie przedstawiono w tabeli II. Wśród przebadanych próbek różnych rodzajów pieczywa najwyższą zawartość akryloamidu stwierdzono w pieczywie chrupkim, które zawierało średnio 430 µg/kg produktu (zakres: 65-1271 µg/kg). W próbce pieczywa chrupkiego oznaczono najwyższą zawartość akryloamidu (1271 µg/kg) wśród wszystkich przebadanych 94 próbek pieczywa. Podobne wyniki uzyskano w badaniach w Austrii (6), gdzie zawartość akryloamidu w pieczywie chrupkim wahała się w

szerokim zakresie od poniżej 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ do 1900 $\mu\text{g}/\text{kg}$. W badaniach prowadzonych w innych krajach najwyższe oznaczone zawartości akryloamidu w próbkach pieczywa chrupkiego nie przekraczały 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (7, 8, 9). Stosunkowo wysoką zawartością akryloamidu, wynoszącą średnio 190 $\mu\text{g}/\text{kg}$ produktu, charakteryzował się pumpernikiel (tab. II). Wydaje się, że na oznaczony poziom akryloamidu w przypadku tego rodzaju pieczywa podstawowy wpływ miał dodawany w procesie wytwarzania karmel.

Tabela II. Zawartość akryloamidu w różnych rodzajach pieczywa przebadanych w latach 2006 – 2010

Table II. Acrylamide content in various kinds of bread analyzed in 2006 - 2010

Rodzaj pieczywa	Liczba próbek	Zawartość akryloamidu [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		Porcja produktu [g]	Zawartość akryloamidu [$\mu\text{g}/\text{porcja}$]
		$x \pm \text{SD}$	min ÷ max		
chleb pszenno-żytni	42	31 ± 26	$< 10 \div 99$	35	1,09
chleb żytni jasny	3	98 ± 12	$87 \div 110$	40	3,92
chleb żytni razowy	7	43 ± 46	$< 10 \div 108$	35	1,51
chleb graham	4	67 ± 15	$58 \div 90$	35	2,35
pumpernikiel	5	190 ± 172	$33 \div 430$	53	10,07
pieczywo chrupkie	11	430 ± 359	$65 \div 1271$	11	4,73
bułki pszenne	9	50 ± 21	$23 \div 85$	50	2,50
grahamki	5	51 ± 24	$27 \div 83$	50	2,55
bułki maślane	5	14 ± 6	$< 10 \div 24$	80	1,12
drożdżówki	4	13 ± 9	$< 10 \div 21$	80	1,04

* dane dotyczące gramatury porcji produktu (kromka chleba, bułka) pochodzą z opakowania produktu lub Albumu fotografii produktów i potraw (12).

W pozostałych przebadanych rodzajach pieczywa, średnia zawartość akryloamidu nie przekraczała 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Jedynie w przypadku jednej próbki chleba żytniego jasnego i dwóch chleba żytniego razowego zawartość badanego związku była wyższa niż 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Chleb żytni jasny zawierał średnio 98 μg akryloamidu na kg produktu, chleb graham 67 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a chleb żytni razowy 43 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Najniższą zawartość akryloamidu stwierdzono w grupie drożdżówek i bułek maślanych odpowiednio 13 i 14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (tab. II).

Uzyskane w naszych badaniach średnie zawartości akryloamidu w pieczywie pszenno-żytnim i żytnim razowym były takie same, jak te które uzyskali *Konings* i współpr. (7) w Holandii, odpowiednio 33 i 44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ produktu. Natomiast w przypadku pieczywa żytniego jasnego wyniki holenderskie były około pięciokrotnie niższe (19 $\mu\text{g}/\text{kg}$) od uzyskanych w Polsce. Należy podkreślić, że średnia zawartość akryloamidu w pieczywie świeżym w Polsce wahała się od 31 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w pieczywie pszenno-żytnim do 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w pieczywie żytnim i była zbliżona do wyników badań monitoringowych prowadzonych w Europie w latach 2007-2008 (10, 11), wynoszących odpowiednio 55 ÷ 70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (2007) i 32 ÷ 49 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (2008).

Analiza statystyczna zawartości akryloamidu w pieczywie pod kątem rodzaju użytego ziarna wykazała, że pieczywo żytnie zawierało więcej badanego związku w porównaniu do pieczywa pszennego i pszenno-żytniego, przy czym różnicę istotną statystycznie ($p < 0,01$) stwierdzono jedynie w odniesieniu do pieczywa mieszanego.

Zawartość akryloamidu w pieczywie w przeliczeniu na porcję przedstawiono w tabeli II. Analizując zawartość akryloamidu w przeliczeniu na porcję (kromkę pieczywa lub całą bułkę) produktu, najwyższą zawartość badanego związku stwierdzono w pumperniklu ($10,07 \mu\text{g}/\text{kg}$), a następnie w pieczywie chrupkim ($4,73 \mu\text{g}/\text{kg}$) oraz chlebie żytnim ($3,92 \mu\text{g}/\text{kg}$). W przypadku pozostałych rodzajów pieczywa zawartość akryloamidu wahała się od $1,04 \mu\text{g}/\text{kg}$ (drożdżówki) do $2,55 \mu\text{g}/\text{kg}$ (grahamki).

Oznaczona w różnych rodzajach pieczywa zawartość akryloamidu była stosunkowo niska i z wyjątkiem pieczywa chrupkiego oraz pumpernikla wahała się w zakresie od $13 \mu\text{g}/\text{kg}$ do $98 \mu\text{g}/\text{kg}$ produktu. Dla porównania przeciętna zawartość akryloamidu oznaczana w badanych w tym samym okresie frytkach i chipsach ziemniaczanych była od kilku do kilkunastu razy wyższa (13, 14). Należy pamiętać jednak, że ze względu na częstość i powszechność spożywania, pieczywo może wносить znaczące ilości akryloamidu w codziennej diecie. Warto również zaznaczyć, że szczególnie w rodzinach o niskich dochodach pieczywo jest jednym z głównych składników pożywienia (15, 16). Ze względu na niekorzystne działanie akryloamidu należy dążyć do obniżenia zawartości badanego związku w żywności, w tym pieczywie.

WNIOSKI

1. Najwyższą zawartość akryloamidu stwierdzono w pieczywie chrupkim $430 \mu\text{g}/\text{kg}$, a w następnej kolejności w pumperniklu – $192 \mu\text{g}/\text{kg}$, najniższą natomiast w bułkach maślanych – $14 \mu\text{g}/\text{kg}$ i drożdżówkach – $13 \mu\text{g}/\text{kg}$. Uzyskane wyniki są zbliżone do danych z innych krajów.

2. Zawartość akryloamidu w porcji (kromka, bułka) pieczywa wahała się w zakresie od $1,09$ do $10,07 \mu\text{g}$. Najwyższa stwierdzona zawartość akryloamidu w kromce pumpernikla ($10,07 \mu\text{g}$) był dwukrotnie wyższa niż w porcji pieczywa chrupkiego i blisko 10-krotnie wyższa niż w bułkach maślanych oraz w chlebie pszenno-żytnim.

3. Analiza statystyczna zawartości akryloamidu w pieczywie pod kątem rodzaju użytego ziarna wykazała, że pieczywo żytnie zawierało więcej badanego związku w porównaniu do pieczywa pszennego i pszenno-żytniego, jednakże różnica była istotna ($p < 0,01$) jedynie w przypadku pieczywa mieszanego.

4. Ze względu na fakt, że w przeciętnej polskiej diecie pieczywo stanowi ważny składnik i jest powszechnie spożywane, producenci powinni podejmować działania w celu obniżenia poziomu akryloamidu w tej grupie produktów żywnościowych.

H. Mojska, I. Gielecińska, K. Świdierska

ACRYLAMIDE CONTENT IN VARIOUS KIND OF BREAD IN POLAND

Summary

The purpose of our study was to estimate the acrylamide content in various kinds of bread available on the Polish market. We analyzed the acrylamide content of food using GCQ-MS/MS and LC-MS/MS methods. Acrylamide amounts in various kinds of bread ranged from 13 µg/kg in yeast rolls to 430 µg/kg in crispbread. Statistical analysis of acrylamide level in bread in dependence on kind of grain showed that rye bread contains higher amount of this substance in comparison with wheat bread and wheat-rye bread. The statistically significant difference ($p < 0.01$) was only between rye bread and wheat-rye bread.

PIŚMIENNICTWO

1. Bull R. J., Robinson M., Laurie R. D., Stoner G.D., Greisiger E., Meier J.R.J., Stober J.: Carcinogenic effects of acrylamide in Sencar and A/J mice, *Cancer Res.*, 1984; 44: 107-111. – 2. Granath F. N., Vaca C.E., Ehrenberg L.G., Tornqvist M. A.: Cancer risk estimation of genotoxic chemicals based on target dose and multiplicative mode, *Risk Anal.*, 1999; 19: 309-320. – 3. International Agency for Research on Cancer: Some Industrial Chemicals. International Agency for Research on Cancer: Lyon, France 1994, <http://www.iarc.fr/ENG/Databases/index.php>. – 4. Mojska H., Gielecińska I., Oltarzewski M., Szponar L.: Estimation of the dietary acrylamide exposure of the Polish population. *Food Chem. Toxicol.*, 2010; 48: 2090-2096. – 5. Mojska H., Gielecińska I., Malecka K.: Oznaczanie zawartości akryloamidu w produktach ziemniaczanych metodą GC-MS/MS oraz LC-MS/MS. *Roczn. PZH*, 2010; 61 (3): 237-242. – 6. Murkovic M.: Acrylamide in Austrian foods. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 2004; 61: 161-167. – 7. Konings E.J.M., Baars A.J., van Klaveren J.D., Spanjer M.C., Rensen P.M., Hiemstra M., van Kooij J.A., Peters P.W.J.: Acrylamide exposure from foods of the Dutch population and an assessment of the consequent risk. *Food Chem. Toxicol.*, 2003; 41: 1569-1579. – 8. Ariseto A.P., Toledo M.C., Govaert Y., van Loco J., Fraselle S., Weverbergh E., Degroot J.M.: Determination of acrylamide levels in selected foods in Brazil, *Food Addit. Contamin.*, 2007; 24 (3): 236-241. – 9. Ölmez H., Tuncay F., Özcan N., Demirel S.: A survey of acrylamide levels in foods from the Turkish market, *J. Food Comp. Anal.*, 2008; 21: 564-568. – 10. EFSA. 2009. Scientific Report of EFSA. Results on the monitoring of acrylamide levels in food. <http://www.efsa.europa.eu>
11. EFSA. 2010. Scientific Report of EFSA. Results on acrylamide levels in food from monitoring year 2008. <http://www.efsa.europa.eu> – 12. Szponar L., Wolnicka K., Rychlik E.: Album fotografii produktów i potraw, *Prace IŻŻ 96*, Warszawa, 2000. – 13. Mojska H., Gielecińska I., Chajewska K., Szponar L.: Zawartość akryloamidu w chipsach ziemniaczanych, *Roczn. PZH*, 2006; 57 (3): 243-249. – 14. Gielecińska I., Mojska H.: Ocena zawartości akryloamidu we frytkach ziemniaczanych, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009; 42 (3): 486-490. – 15. *Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej*, GUS, Warszawa, 2008. – 16. *Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej*, GUS, Warszawa, 2009.

Adres: 02-903 Warszawa, ul. Powsińska 61/63.