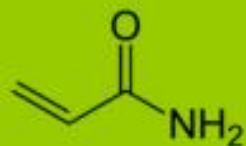




Akrilamid élelmiszerekben

Búza László, Marthné Schill Judit,
Muránszky Géza, Keresztúri József
MGSZH Központ ÉTbI
FOODLAWMENT Egyesület





Akrilamid



2007/331/EK AJÁNLÁS
az élelmiszerek
akrilamid szintjének
megfigyeléséről
(2007. május 3.)

Tulajdonságok

CAS	79-06-1
Képlet	C ₃ H ₅ NO
Moláris tömeg	71.08 g mol ⁻¹
Sűrűség	1.13 g/cm ³
Olvadáspont	84.5 °C
Forráspont	- (polimerizál)
Oldhatóság vízben	204 mg/100 ml (25 °C)

Biztonságtechnikai adatok

EU Index	616-003-00-0
EU classification	Toxic (T) Carc. Cat. 2 Muta. Cat. 2 Repr. Cat. 3
R-mondatok	R45, R46, R20/21, R25, R36/38, R43, R48/23/24/25, R62
S-mondatok	S53, S45
Lobbanáspont	138 °C
Öngyulladás	424 °C

Akrilamid keletkezése élelmiszerek készítése során

$t > 120^{\circ}\text{C}$

- Aszparaginsav+redukáló cukor → akrilamid



Főzés (nyomás alatt)

Sütés (olaj, zsír, kemence)

Pörkölés

Bébiétel

Chips, kenyér, kekszek

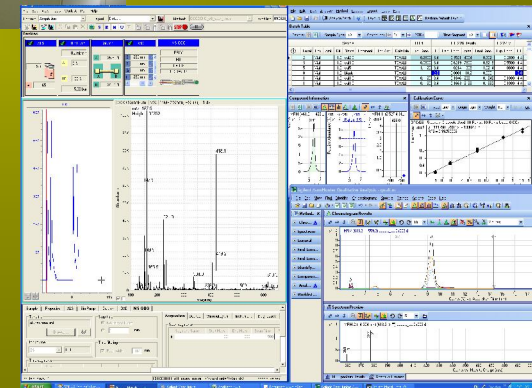
kávéféleségek

Kronológia

2007.	<ul style="list-style-type: none">• 03.: EK ajánlás• 10.: Módszer fejlesztés indítása: SPE cleanup, ESTD, HPLC-MS• 11.: Belső standard ($^{13}\text{C}_3$ akrilamid), Isolute SPE, Hypercarb kolonna, CRM igénylés• 11-12.: Módszer fejlesztés, validálás
2008.	<ul style="list-style-type: none">• 01.: Módszer akkreditálás (DAP)• 02.: CRM használatba vétele, kontrollkártya

Akrilamid meghatározás lépései

- 1. Extrakció
- 2. Cleanup
- 3. HPLC
- 3. MSMS



Akrilamid extrakció

Mátrixok:

bébiételek

Kenyér, egyéb pékáru
Keksz

Chips, sült burgonya

Pörkölt kávék

Kávépótlók

Instant valódi és kevert kávéporok

Oldhatóság vízben:
204 mg/100 ml (25 °C)

Gabona és
nem gabona alapú

Homogenitás???

Zsírok, olajok;
nedvesítés?

Zavaró
komponensek

Akrilamid extrakció

- Homogenizálás: keverés, aprítás, darálás ($t < 40^{\circ}\text{C}$)
- Zsírtalanítás, n-hexánnal
- Spike, ISTD ($^{13}\text{C}_3$ akrilamid)
- Extrakció 0,1% ecetsavas vízzel
- Centrifugálás, szűrés

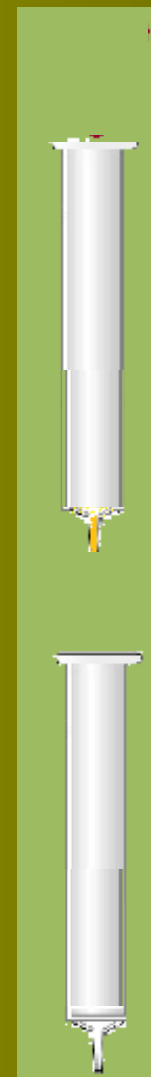
Zsíros, olajos (nehezen nedvesíthető) mintáknál szükséges

Akrilamid cleanup

- Poláros analit, vizes oldatban...
- SPE kémiai szűrés: Isolute MultiMode
Az ISOLUTE Multimode SPE rendkívül hatásos vizes élelmiszer-extraktumok tisztítására.
Az akrilamidot nem köti meg.

- SPE megkötés: Isolute ENV+
Az ISOLUTE ENV+ alkalmas erősen poláros komponensek megkötésére, vizes oldatokból.
Az akrilamidot megköti.

- SPE elúció: AcCN
Dúsítás: 10-20x



HPLC-MSMS

- Az akrilamid az általában használt RP kolonnákon gyakorlatilag retenció nélkül halad át. Ezért használunk Hypercarb vagy HILIC kolonnákat. Módszerünket a Hypercarb kolonnára fejlesztettük ki.

- HPLC paraméterek:

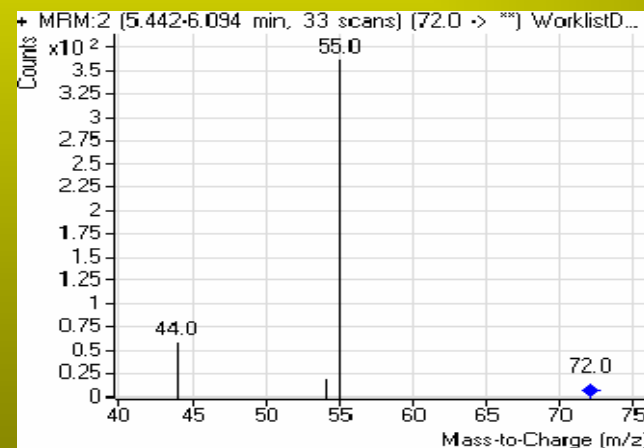
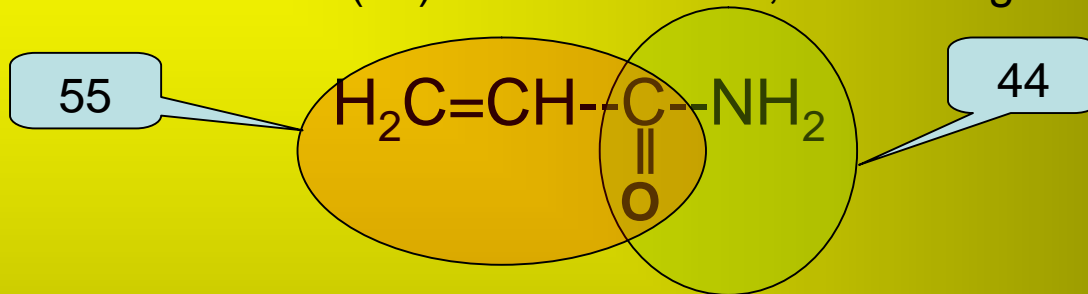
- Kolonna: Hypercarb 100x4.6 mm (Thermo Scientific)
- Áramlás: 0.4 ml/perc
- Eluens A: 0.1% ecetsav/víz, B: Acetonitril
- Gradiens:

	Time	B%	Flow
1	0.00	30.0	0.300
2	4.00	30.0	0.300
3	6.00	50.0	0.300
4	7.00	50.0	0.300
5	8.00	30.0	0.500

- Detektálás: MSMS APCI POS, mrm
- Akrilamid: 72→44, 72→55, ISTD: 75→47, 75→58

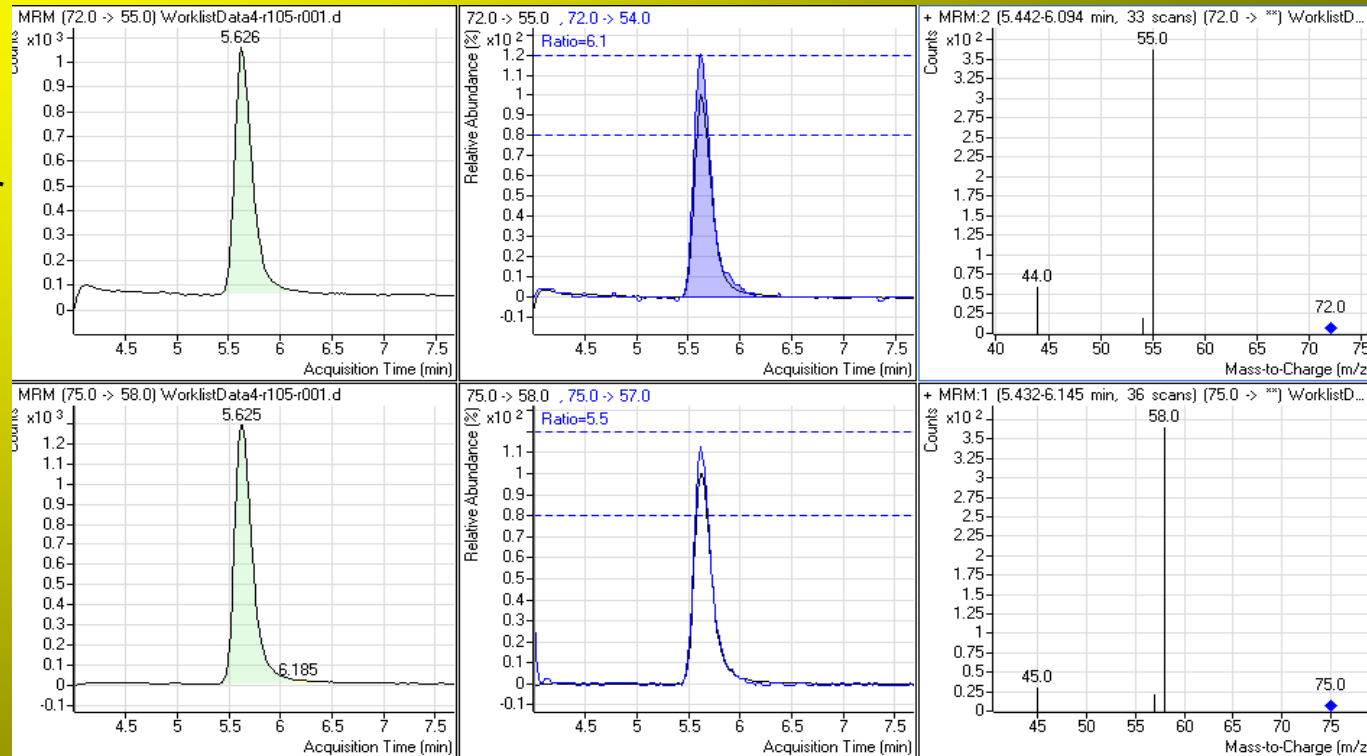
HPLC-MSMS

- Probléma: Mw= 71 (74) → Kis molekula, kevés fragmens ion



Akrilamid HPLC-MSMS (MRM)

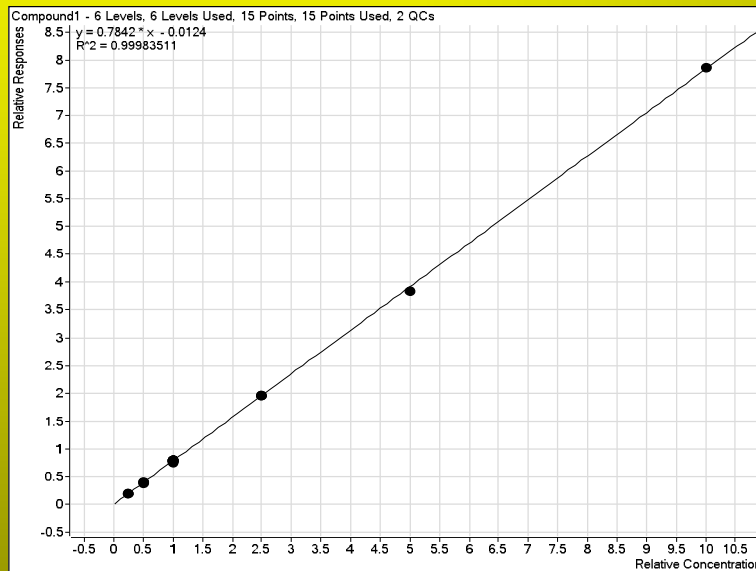
Akrilamid
standard,
mrm, qualifier
ionok, MS



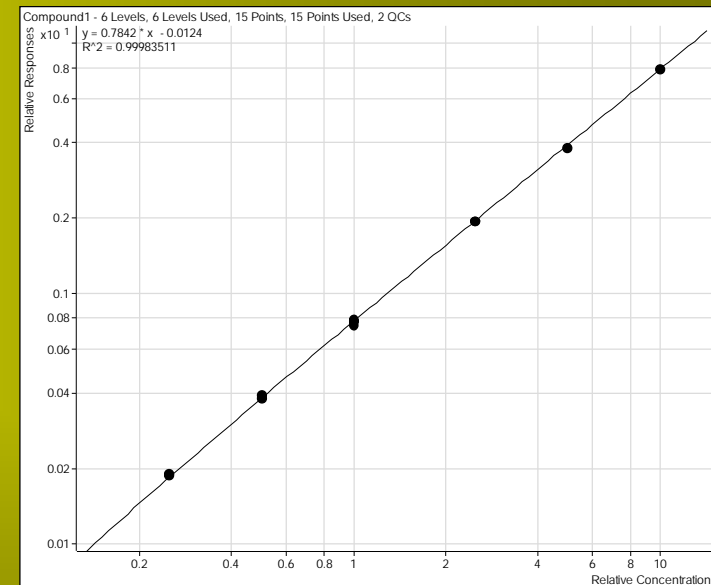
Akrilamid ¹³C
ISTD, mrm,
qualifier
ionok, MS

Akrilamid kalibráció

- A minták akrilamid koncentrációja <5-5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tartományban van, ezért a kalibrációnak át kell fognia ezt a tartományt...



Akrilamid kalibráció. Lineáris ábrázolás



Akrilamid kalibráció. Log-log ábrázolás

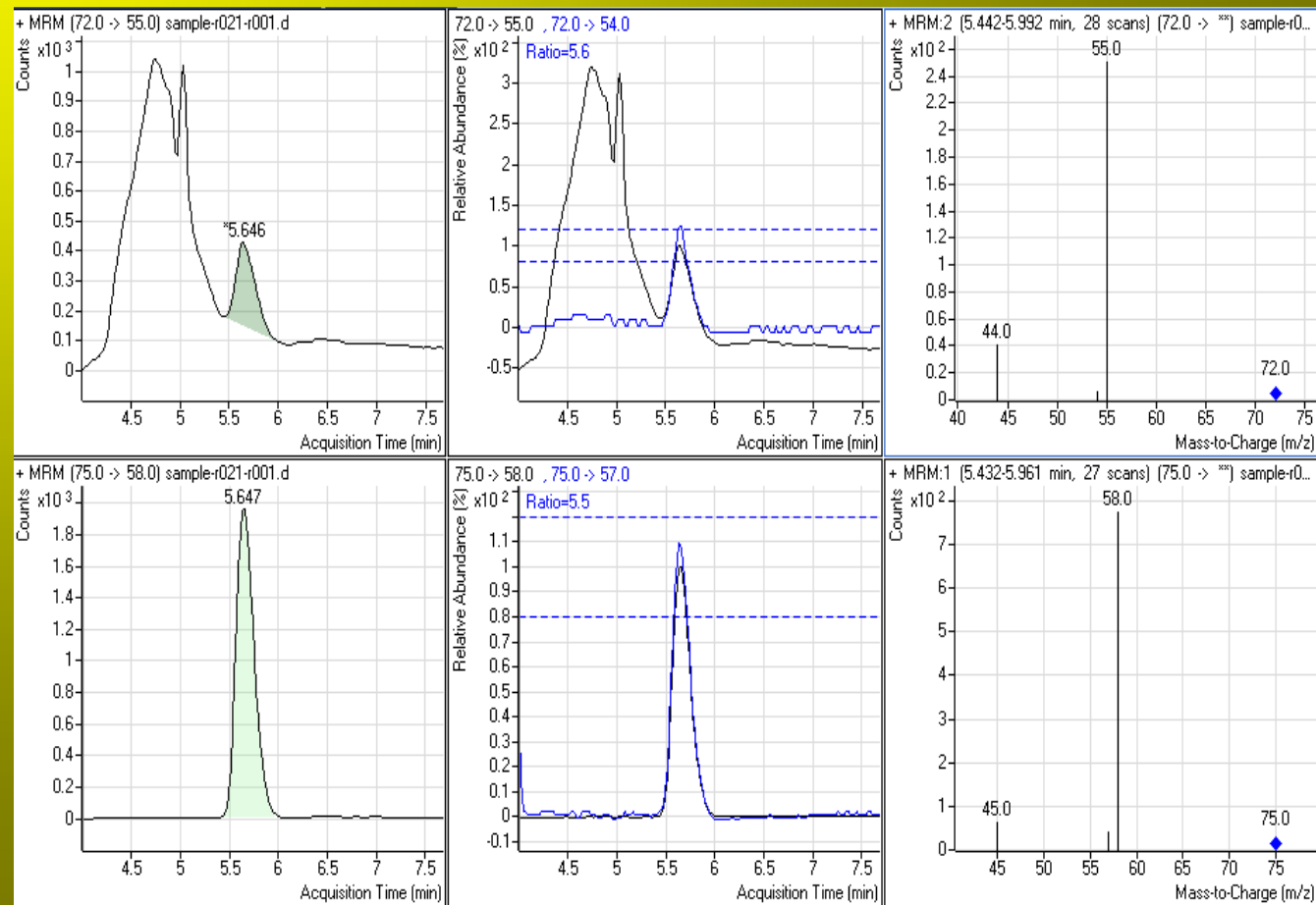
Átfogott lineáris tartomány: 5-1000 ng/ml

Élelmiszer minta

- Mintáknál azért már nem ilyen szép...

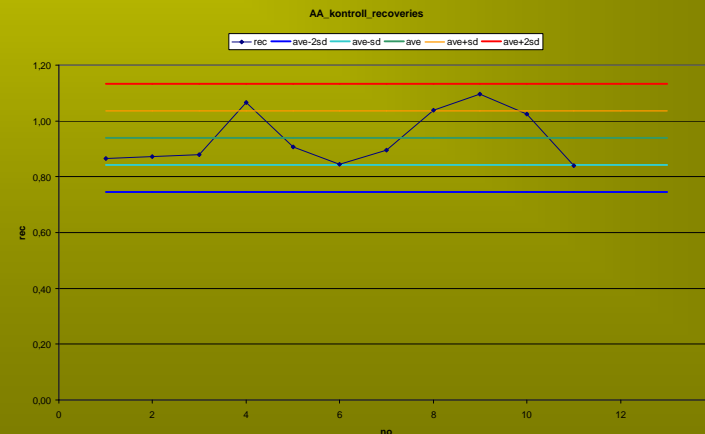
Pörkölt kávé,
mrm, qualifier
ionok, MS

Akrilamid ^{13}C
ISTD, mrm,
qualifier
ionok, MS



Analitikai minőségbiztosítás

- Módszer validálás EC ajánlás szerint
- Kontrollkártya CRM használatával
- Körvizsgálati részvétel(ek)



Mérési eredmények

- Vizsgált mintaszám
 - 2007. II.: 20
 - 2008. I-II.:82
 - 2009. I.: 27
 - Jelenleg feldolgozás alatt:32

Élelmiszer minták akrilamid tartalma-Összefoglaló tábla

Akrilamid, $\mu\text{g}/\text{kg}$ élelmiszer

	Sültkrumpli 27	Chips 12	Kenyér 11	Pehely 12	Keksz 15	Kávék 20	Baby 25	Egyéb 7
átlag	631,0	1276,4	22,1	106,9	206,5	1228,4	14,9	n.a.
min	21	106	<5	<5	<5	44	<5	<5
max	2466	2762	86	318	666	2555	58	281
kiugró						7095*		2119**
nd	0	0	45	16	7	0	58	n.a.
<100	18	0	100	67	33	11	100	n.a.
>500	52	75	0	0	7	52	0	n.a.

nd: nem kimutatható akrilamid, a minták százalékában

<100: kevesebb, mint 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a minták százalékában

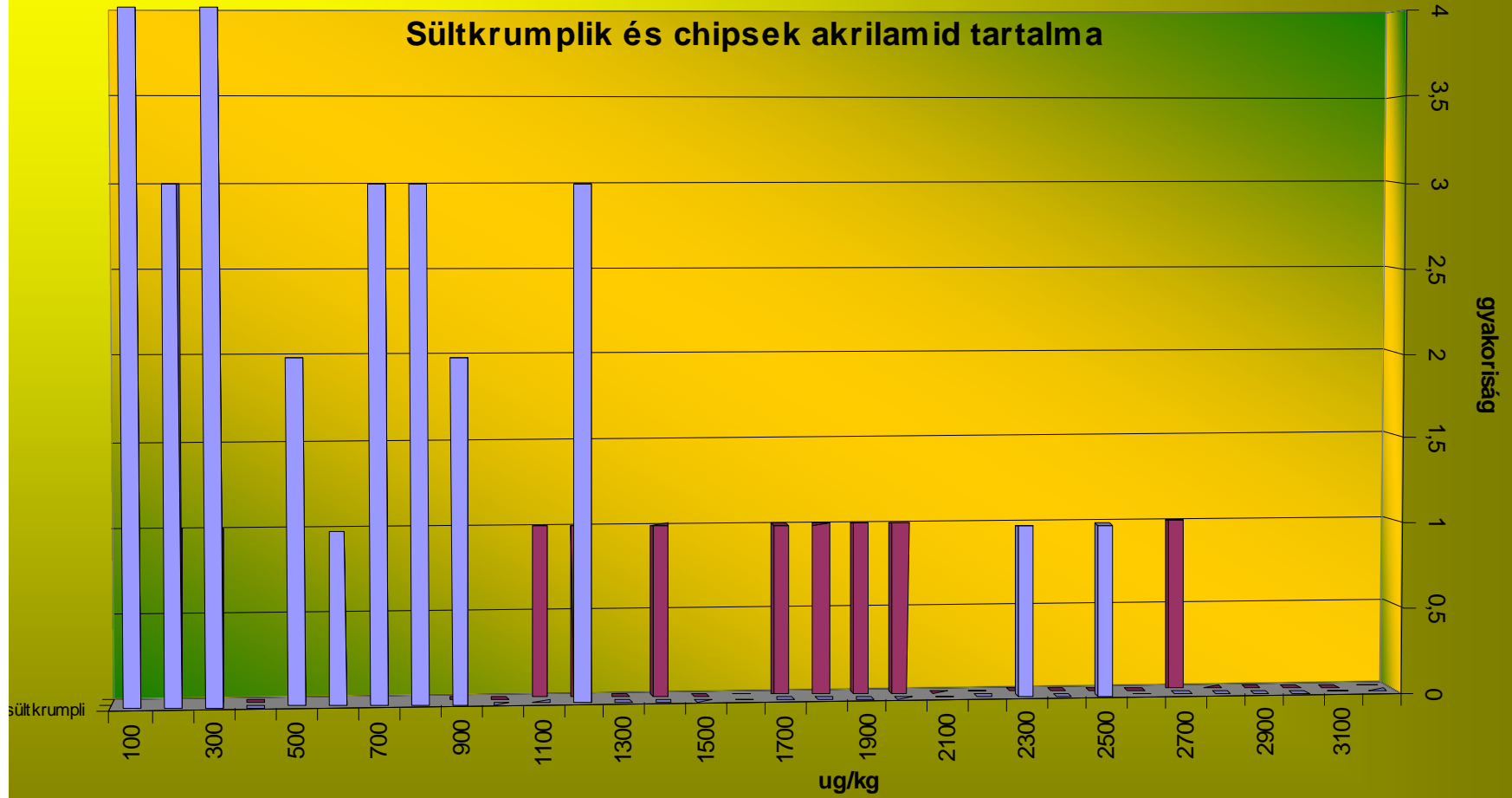
>500: több, mint 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a minták százalékában

n.a.: nem értelmezhető, eltérő típusú minták

*: cikória kávé

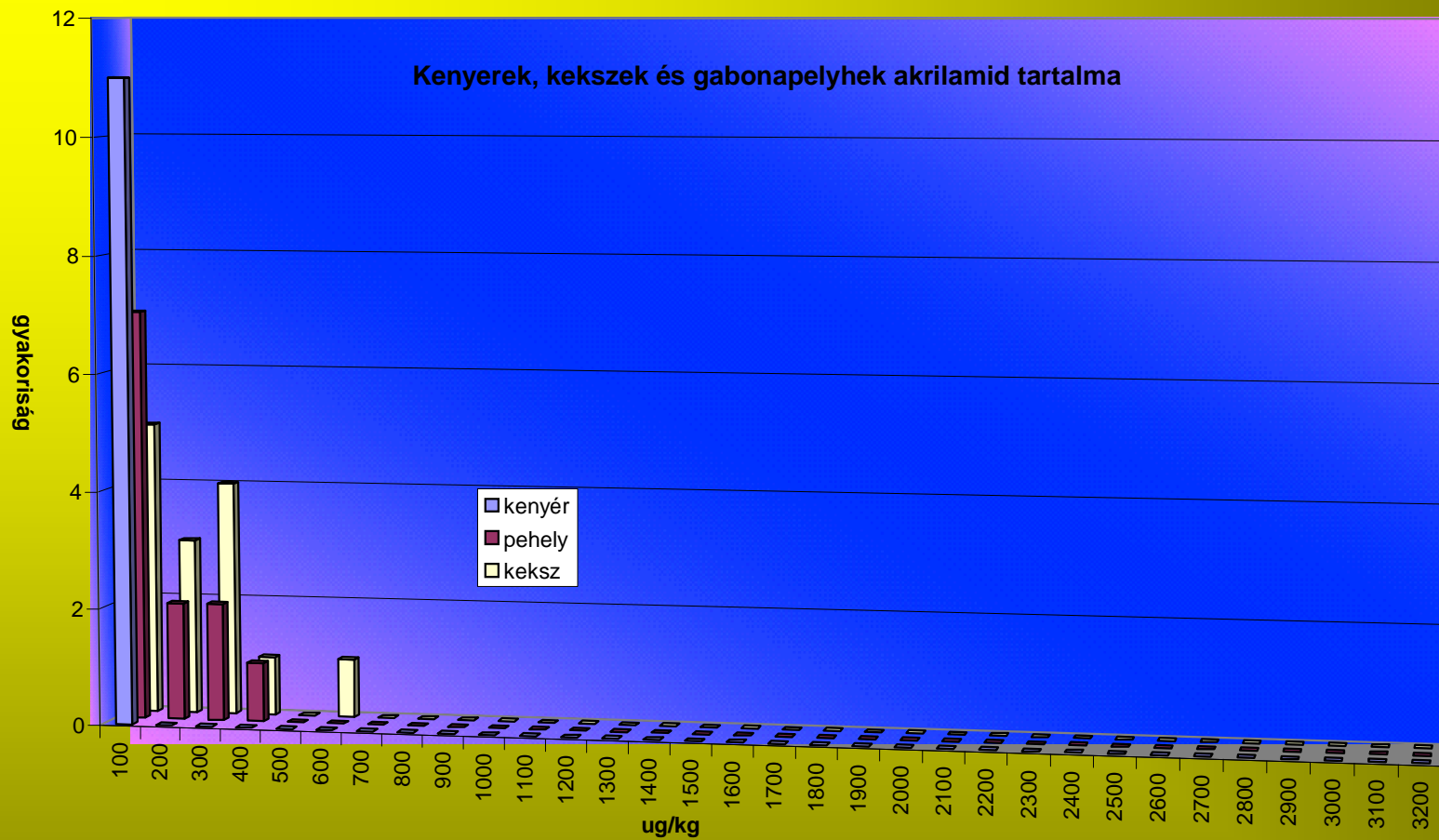
** : pörkölt gabonaszemek

Sültkrumplik és chipsek akrilamid tartalma

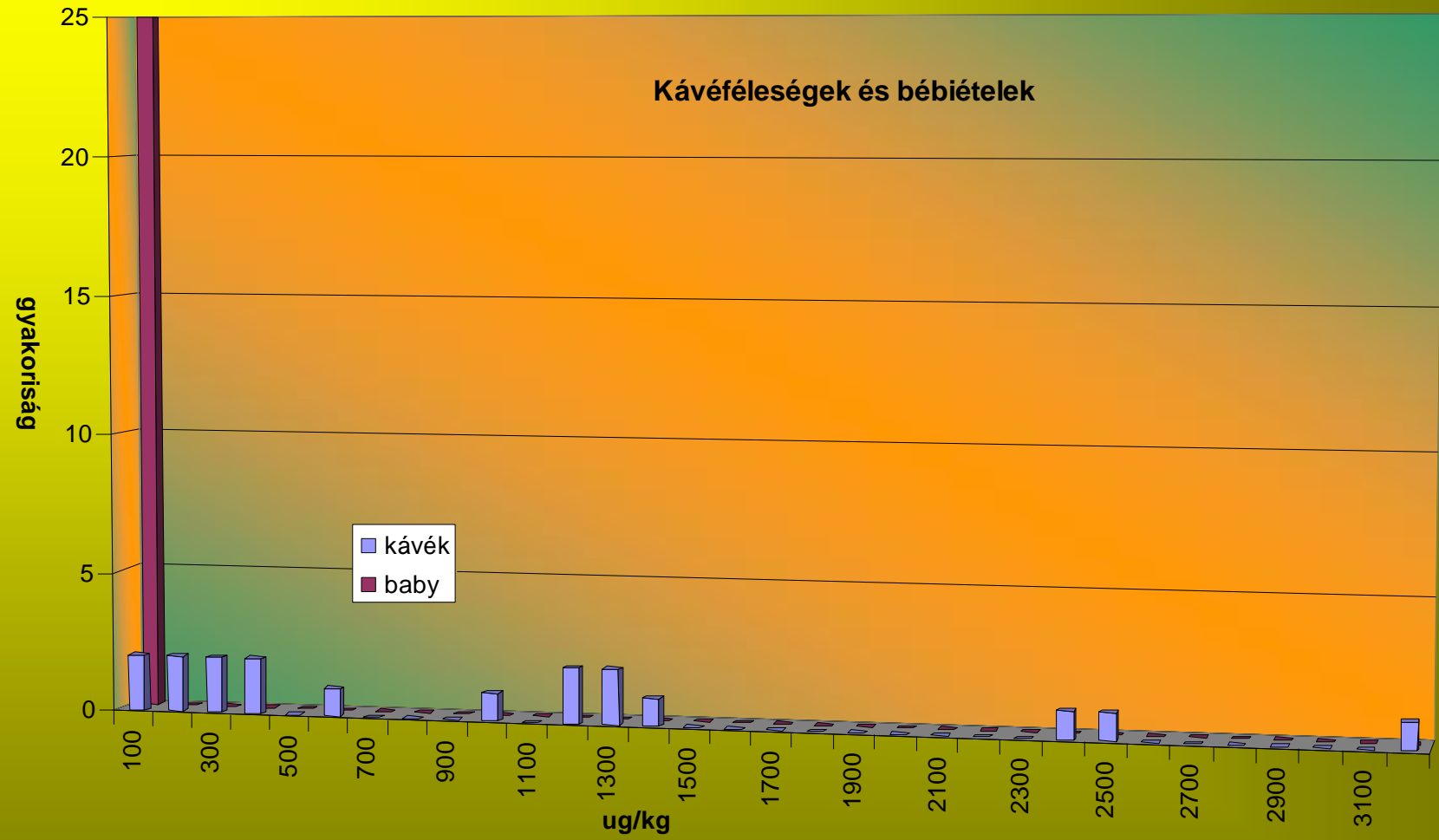


sültkrumpli

Kenyerek, kekszek és gabonapelyhek akrilamid tartalma



Kávéfészeségek és bébiételek



Mennyi akrilamidot eszünk?

- **Kávék (napi 1-3 adag...15-50 g)**
 - Az instant kávék átlagosan 1938 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Ez az akrilamid, illetve a felhasznált mennyiség arányában az ital elkészítésekor biztosan a szervezetbe kerül.
 - A pörkölt kávék átlagosan 647 $\mu\text{g}/\text{kg}$ akrilamidot tartalmaznak, amelyet 30 perces intenzív extrakcióval lehet kinyerni, vajon mennyi jut a hagyományos kávéfőzéssel az italunkba?
 - A koffeinmentes, pl. pörkölt cikóriatartalmú keverékek több akrilamidot tartalmazhatnak $>2000\mu\text{g}/\text{kg}$
- **Sültkrumpli, chips (napi 0-500g)**
 - A vastagabb szeletekre vágott termékek akrilamid-tartalma kisebb
 - A világosabbra sütött termékek akrilamid-tartalma szintén kisebb
 - A vékonyabb és/vagy erőteljesebben átsütött termék tartalmazza a legtöbb akrilamidot (is)
 - Főzött (előfőzött, pelyhesített) burgonya termékekben minimális az akrilamid tartalom ($<20 \mu\text{g}/\text{kg}$)

Mennyi akrilamidot eszünk?

- **Kenyér, péksütemény (napi 0-500g)**
 - Fehér kenyerekben $<5-35 \mu\text{g}/\text{kg}$, félbarna kenyérben $85 \mu\text{g}/\text{kg}$ akrilamidot mértünk.
 - Mennyi „házi” akrilamidot készítünk egy nagy adag pirítóssal???
- **Kekszek**
 - A kekszekben alapvetően kevés akrilamidot mértünk. Külön ki kell emelni, hogy a babapiskóta, gyermek keksz, édes keksz termékek mindegyike kevesebb mint $100 \mu\text{g}$ -ot tartalmaz kilogramonként

Köszönöm megtisztelő figyelmüket!