

SZIGETI Tamás¹ – BÁNÁTI Diána²**Abstract**

Maillard reactions take place between certain compounds containing amino and carbonyl groups. The same Maillard product can be obtained by several different reaction pathways. Acrylamide is a dangerous compound, due to its genotoxicity, as its presence can interfere with the DNA repair of cells. The oxidative metabolite of acrylamide, glycidamide, has a toxicity exceeding that of the original compound. In our manuscript we outline the potential technological uses of acrylamide. I We will review the physiological, occupational health and food safety effects of this compound. To characterise the acrylamide contamination of foodstuffs, we present the results obtained in the period from 1 January 2018 to 20 April 2022, from 4139 samples. The tests were carried out using a standard method. For the measurements we used deuterated acrylamide standards. Separation was performed using high performance liquid chromatography (LC-ESI), the detection and quantification was done using a tandem mass selective (MS/MS) detector.

Keywords

maillard, acrylamide, glycidamine, genotoxicity, acrylamide adduct, USDA Munsell colour scale

Absztrakt

Maillard reakciók bizonyos, amino- és karbonil-csoportot tartalmazó vegyületek között játszódnak le. Ugyanazon Maillard-termék többféle reakció sorozat révén is keletkezhet. Az akrilamid több, káros hatása mellett genotoxicitása miatt is veszélyes vegyület, mivel jelenléte megzavarhatja az osztódó sejtek DNS-javító (DNA-repair) esélyeit. Az akrilamid oxidatív metabolitja a glicidamid toxicitása meghaladja az eredeti vegyület mérgezőségét. Kéziratunkban összefoglaljuk az akrilamid technológiai felhasználásának lehetőségeit. Áttekintjük e vegyület élettani, munkaegészségügyi és élelmiszer-biztonsági hatásait. Az élelmiszerekben található akrilamid szennyezés jellemzésére bemutatjuk a 2018. január 1. és 2022. április 20. közötti időszakban 4139 mintán végzett vizsgálati eredményeket. A vizsgálatokat szabványos módszerrel végeztük. A mérésekhez deuterált akrilamid sztenderdet használtunk. Az elválasztás nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfiai technikával (LC-ESI), a detektálás és mennyiségi meghatározás tandem tömegszelektív (MS/MS) detektor alkalmazásával történt.

Kulcsszavak

Maillard, akrilamid, glicidamin, genotoxicitás, akrilamid-addukt, USDA Munsell színskála

¹ tamas.szigeti@balintanalitika.hu | ORCID: 0000-0002-8958-5687 | strategic director, Bálint Analitika Ltd. (Former workplace: business development manager, WESSLING Hungary Ltd. Budapest) | stratégiai igazgató, Bálint Analitika Kft. (Cikk megírásakor: üzletfejlesztési igazgató, WESSLING Hungary Kft. Budapest)

² diana.banati@gmail.com, banati@mk.u-szeged.hu | ORCID: 0000-0001-8373-4242 | Full Professor, Vice-Dean for Science, Rector's Commissioner, University of Szeged | egyetemi tanár, tudományos dékánhelyettes, Rektori megbízott, Szegedi Tudományegyetem

BEVEZETÉS

A sült élelmiszerek kellemes illata, a sült ételek felszínének dekoratív barnás-sárgás-vöröses színe egyazon kémiai reakciócsalád termékeinek köszönhető.

Hús évvel ezelőtt ugyan ki gondolhatta volna, hogy a sültkrumpli, a pörkölt kávé, a mézeskalács, a rántott hús, a fasírozott és még sok egyéb más, sütéssel készített élelmiszer összetevői között olyan kémiai reakciók zajlanak le, amelyeknek termékei között az ember egészségét kifejezetten károsító vegyület keletkezhet.

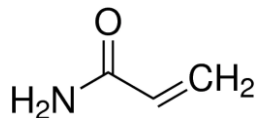
A reakciócsalád névadója Louis Camille Maillard néven 1878 február 4-én született Pont-à-Moussonban (Franciaország). Maillard diákkorában orvosnak és vegyésznek tanult, 1897-ben magiszteri, majd 1903-ban orvostudományi doktori fokozatot nyert el. Párizsban a vesebetegségekkel kapcsolatos anyagcsere-zavarok tanulmányozásával foglalkozott [1]. 1912-ben a különböző cukormolekulák és egyes aminosavak reakcióit tanulmányozta. A cukrok és aminosavak együttes hevítésekor lejárló reakciókat az utókor Maillard-reakcióknak nevezte el [2]. Maillard munkásságáért 1914-ben megkapta a Francia Orvostudományi Akadémia díját [3].

A Maillard által tanulmányozott kémiai reakciók egyik termékéről, az akrilamidról kiderült, hogy az élelmiszerekben való jelenléte élelmiszer-biztonsági kockázatot jelent, ezért e vegyület mennyiségét folyamatosan ellenőrizni szükséges, és intézkedéseket kell tenni a keletkező mennyiség csökkentése érdekében.

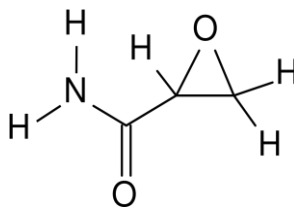
Az akrilamidot az ipar és a technológia számos területén használják. Ilyen alkalmazás a víztisztítás, ércfeldolgozás, gél-elektroforézis stb. [4]. Az akrilamidnak a melegvérű élőlényekre – nevezetesen az ember szervezetére – gyakorolt krónikus toxikus hatásait először bizonyos munkaegészségügyi vizsgálatok során ismerték fel, amikor a vegyületnek kitett munkásokon perifériális és centrális axonopátiát, azaz idegnyúlvány-károsodást diagnosztizáltak. Súlyos mérgezési esetekben a tünetek bizonyos testrészek bénulásában is jelentkezhetnek [5].

A Maillard reakciók bizonyos, amino- és karbonil-csoportot tartalmazó vegyületek között játszódhatnak le. A reakcióutak különböző elágazásokat tartalmazhatnak, ami azt jelenti, hogy ugyanazon Maillard-termék többféle reakciósorozat révén is keletkezhet.

A reakció-család termékei között az akrilamid több, káros hatása mellett genotoxicitása miatt is veszélyes vegyület, mivel jelenléte megzavarhatja az osztódó sejtek DNS-javító (DNA-repair) esélyeit. Dearfield és munkatársainak kutatási eredményei az akrilamid munkaegészségügyi jellegű egészségkárosító hatásairól szól, hiszen a cikk megjelenése idején még nem fedezték fel e molekula jelenlétét az élelmiszerekben [6]. Az akrilamid oxidatív metabolitja a glicidamid toxicitása meghaladja az eredeti vegyület mérgezőségét [7]. Az 1. ábrán az akrilamid, a 2. ábrán pedig a glicidamid szerkezeti képlete látható.



1. Ábra: Az akrilamid (IUPAC-név: prop-2-énamid) szerkezeti képlete [8]



2. Ábra: A glicidamid (IUPAC-név: oxirán-2-karboxamid) szerkezeti képlete [9]

Érdekes tudománytörténeti emlék az Élelmiszervizsgálati Közlemények egy, 65 évvel ezelőtt megjelent cikke, amelyben Spanyár Pál élelmiszerkémikus, az élelmiszertudományok doktora, a Konzerv, Hús és Hűtőipari Kutató Intézet munkatársaként a nem enzimikus élelmiszer barnulásokat okozó vegyületek keletkezése és azok kémiai szerkezete tárgyában publikált dolgozatot. A Maillard-reakcióban szabad redukáló csoportot tartalmazó szénhidrátok, illetőleg szénhidrát származékok és szabad amino-csoportot tartalmazó vegyületek, elsősorban fehérjék és fehérje származékok, megfelelő kedvező körülmények között reakcióba lépnek egymással, amelynek következtében barna színű vegyületek keletkeznek. A folyamat Schiff-bázisok keletkezésével indul, amelyet egy, ún. Amadori-átrendeződés követ: a Schiff-bázisokból egymásba átalakuló keto- és enol-formájú vegyületek alakulnak ki. Az Amadori átrendeződés után a reakcióutak ketté válhatnak. Az egyik reakcióúton az amino-csoportok átmenetileg leválnak és erősen redukáló hatású vegyületek (reduktonok) keletkeznek, amelyeknél dehidrogéneződés után gyűrűzáródás következik be, és furán-, pirán-, ciklopentanon-származékok jönnek létre. A dehidro-reduktonok másik része Stecker-féle lebontás közbeiktatásával ismét amino-csoportot tartalmazó vegyületekké alakulhatnak. A reakciótermékek polimerizáció után általában barna színű pigmentet képeznek [10].

A sütéssel hőkezelt élelmiszerekben a fentiekben vázolt folyamatok valamelyikén keresztül akrilamid is képződhet. Úgy tűnik, hogy Spanyár Pál rendkívül közel járhatott a vegyület felismeréséhez, de erre a felfedezésre még negyvenkét évet kellett várni. Az akrilamid jelenlétét élelmiszerekben a világon elsőként Eden Tareke és munkatársai mutatták ki. A Tareke vezette kutatócsoport Svédországban, 2002-ben ismerte fel, hogy a sültburgonyát az addig csak az iparból és a munkaegészségügyből ismert vegyület is szennyezheti [11].

Kéziratunkban vázlatosan összefoglaljuk az akrilamid technológiai felhasználásának lehetőségeit. Áttekintem e vegyület élettani, munkaegészségügyi és élelmiszer-biztonsági hatásait. Az élelmiszerekben található akrilamid szennyezés jellemzésére bemutatjuk a WESSLING Hungary Kft. Élelmiszerbiztonsági Üzletága Laboratóriumában 2018. január 1. és 2022. április 20. közötti időszakban 4139 mintán végzett vizsgálati eredményekett. A vizsgálatokat szabványos módszerrel végeztük. A mérésekhez deuterált akrilamid-sztenderdet használtunk. Az elválasztás nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiai technikával (LC-ESI), a detektálás és mennyiségi meghatározás tandem tömegszelektív (MS/MS) detektor alkalmazásával történt [12].

Az említett időszakban ügyfeleink Laboratóriumunktól 965 db olyan minta vizsgálatát rendelték meg, amelyekre nem vonatkoztak az EU 2017/2158 rendelet irányadó referencia értékei [13]. Ez a mennyiség a beszállított minták 23,3%-át jelentette, amelyeknek vizsgálati eredményei csak tájékoztató adatként szolgáltak. Ilyen módon több, mint három ezer db minta esetében volt lehetőségünk a rendelet IV. melléklete szerinti előírások alapján, azaz a jogszabály szerint a minták 76,7%-át értékelhettük az egyes élelmiszer-csoportokra vonatkozó, megfelelő referenciaszintekkel történő összehasonlítással [13]. A minősítés során 20 féle élelmiszer-csoportot határoztunk meg, amelyekben az egyes mintákat a rájuk vonatkozó referenciaértékkel hasonlítottuk össze. A nagyszámú minta vizsgálati eredményeinek ábrázolása céljából az egyedi minták akrilamid-tartalmának értékeit a rájuk vonatkozó referenciaértékkel elosztva egyfajta normalizált adathalmazhoz jutottunk, amelyben az ≤ 1 hányadosok a referenciaértékek átlépését jelentik.

Megállapítottuk, hogy 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ LOQ érték mellett a beszállított minták 76,7%-ában találtunk kimutatható mennyiségű akrilamidot. A rendelet IV. mellékletének táblázata [13] szerint nem-besorolható minták esetében ez az arány 68,8% volt, ami arra figyelmeztet, hogy a szóban forgó melléklet szubjektíven értelmezhető élelmiszer csoportjait célszerű lenne bővíteni.

Az akrilamid megjelenése, ipari felhasználása napjainkban

Az akrilamidot a XX. század második felétől kezdődően széles felhasználású módú szerves vegyületként ismerték. Iparszerű előállításának lehetőségét 1952-ben kezdték kutatni, amit 1954-re meg is oldottak. A vegyületet az acetonitril 90-100 °C hőmérsékleten történő hidrolízisével állítják elő vízmentes kénsav jelenlétében. A reakcióban nemcsak a monomer molekula, hanem annak polimerje is keletkezik. 1971-ben egy olyan gyártási folyamatot vezettek be, amelynek során lehetővé vált az acetonitril közvetlen átalakítása polimerizálódott melléktermék nélkül [14].

Az akrilamidot főként poliakrilamidok előanyagaként állítják elő [15]. A poliakrilamid könnyen vesz fel vizet. A hidratálódott polimer puha gél formájában a kémiai analitikában a poliakrilamid gél-elektroforézis (PAGE) készülékekben elválasztó közeg a fehérjék, nukleinsavak és egyéb elektromosan töltött óriásmolekulák elválasztása során. Ezen túlmenően sűrítő vagy flokkuláló szerként habarcsban, cementben vagy különböző vízkezelési folyamatokban, peszticid-készítményekben, kozmetikumokban, cukor gyártásban, érc feldolgozásban, élelmiszer csomagolásban, talajerózió megelőzésében, műanyag- és papír gyártásban is használják. A poliakrilamid főleg folyadékok szilárd részecskéinek flokkulálására is alkalmas, de szitanyomásban és papírgyártásban is alkalmazzák. A poliakrilamid másik felhasználási lehetősége kertészetekben és a nagyüzemi mezőgazdaságban a talajerózió csökkentése. A közelmúltban az arcbőrműtétek során szubdermális töltőanyagként, illetve lágyszövetkontaktlencsék előállítására is felhasználják [16].

Az akrilamid élettani hatásai

Az akrilamid kémiai szerkezeténél fogva több ponton képes támadni a melegvérű szervezetek sejtszerkezetét, illetve a sejtek biokémiai, biológia folyamatait. A vegyülettel végzett élettani kísérletek során genotoxikus, citotoxikus, neurotoxikus hatásokat igazoltak

a tématerület kutatói. Az alábbiakban e kutatások eredményeit bemutató dolgozatok közül idézünk néhányat.

Ahogy azt az összefoglalásban is említettük, az akrilamiddal végzett élettani kísérletek során kiderült, hogy a vegyület genotoxikus. A kitettség hatására fellépő genetikai elváltozások a mérgezést elszenvedő melegvérű kísérleti állat utódaiban is megjelenhetnek. Az akrilamid expozíciója belélegezve, lenyelés útján, vagy akár bőrön keresztül is kiválthatja a genotoxikus hatásokat. Felmerülhet a kérdés, hogy a poliakrilamid szemészeti (kontaktlencsék alapanyaga), vagy plasztikai sebészeti alkalmazásánál lehetséges-e, hogy a polimerből a szembe, illetve a test más szöveteibe monomerek és oligomerek migrálnak, ahonét tovább diffundálva kedvezőtlen hatásokat okozhatnak a kontaktlencsét, plasztikai betétet viselő egyén idegrendszerében. A szakirodalomban erről a témáról írt közleményre sajnos nem bukkantunk, de célszerű lenne ilyen irányú kutatásokat is végezni. Számos kézirat számol be az akrilamiddal történő expozíciót követő kromoszóma elváltozásokról, sejtosztódási rendellenességekről. Az akrilamid a csírasejtekre kifejtett mutagén hatását 1971-ben bizonyították. A molekula számos káros hatása mellett kimutatták, hogy a vér hemoglobinjával adduktot képezve hematológiai panaszokat okozhat [6].

Az akrilamid karbonilcsoportja révén könnyen reakcióba lép a DNS-ben található tiol-, hidroxil- és amino-csoportokkal, ami a DNS natív szerkezetét megváltoztathatja. Ezen túlmenően kimutatták, hogy a kínai hörcsögből (*Cricetulus barabensis*) származó sejtenyészetben a vegyület gátolja a topoizomeráz II enzimek működését is. A sejtosztódás során a torziós sokkot elszenvedő DNS-molekula térszerkezetének visszaállítását a topoizomeráz II enzimrendszer végzi. A természetesen működő sejtekben a topoizomeráz II a sejtosztódás alatt kovalens kötések hoz létre a DNS-molekulákkal, és fenntartja a genomi integritást a DNS molekulák stabilizálásával. Ha az osztódó sejtek közegében megnő az akrilamid koncentrációja, a gátolt topoizomeráz II enzim működése elégtelen lesz, és a DNS-spirálban láncszakadás következhet be. Mivel a sejtekben az akrilamid elsődleges célpontjai a fehérjék SH-csoportjai, a molekula toxikus hatása főként az enzimek – közöttük a topoizomeráz II – működésének megzavarásában mutatkozik meg [17].

A topoizomeráz II gátlása veszélyezteti a genetikai információ átadását, amely epigenetikai változásokhoz, hibás génexpresszióhoz vezethet [18]. A magasabb rendű élőlények szervezetében az akrilamidot a génexpresszió megzavarása miatt genotoxikus vegyületnek kell tekinteni.

Duan és kutatócsoportja az akrilamid mérgező hatását egerek megtermékenyített petesejtjein vizsgálta. A kísérleti állatokat 6 héten át hozzáadott akrilamid tartalmú takarmánnyal táplálták. Megállapították, hogy a kezelt nőivarú állatok petefészkének tömege a kezeletlen egereknél mért tömegekhez képest csökkent. A kezelés elváltozást idézett elő a petesejtek vázszerkezetében és a sejtek között a kezeletlen sejtekhez képest korábbi apoptózist váltott ki. Az akrilamiddal kezelt egerek esetében az alomméreték szignifikánsan kisebbek voltak, mint a kontroll csoport esetében. Az elváltozások epigenetikus módon öröklődtek is [19].

Az akrilamid egy α,β -telítetlen vinil monomer, amely szerkezeténél fogva alkilező képességű molekula. Az élő szervezet fehérjéinek alkilezése révén citotoxikus hatású. A kutatók már a 2000-es években számos olyan fehérjét azonosítottak, amelyeket az akrilamid alkilezni képes. Schwend és munkatársai [20] két, az idegrendszer működésében fontos szerepet játszó célfehérjét azonosítottak, amelyek az akrilamid jelenlétében alkileződnek: az

adenozin-deamináz és a tioredoxin enzimeket, amelyek károsodása neurotoxikus tüneteket válthat ki. A kutatók laboratóriumi állatokat akrilammiddal kezeltek, amelyekben a vázizmok gyengülését figyelték meg, miközben az állatok izom mozgásai koordinátlanná váltak, rajtuk az ataxia tünetegyüttesét figyelték meg. A károsodott fehérjemolekulák kimutatására kétdimenziós gél-elektroforézist és MALDI-TOF technikát alkalmaztak. Különböző sejtvo-nalnak (Jurkat, Caco és HepG2 sejtek) vizsgálatával megállapították, hogy az akrilamid to-xikus hatása dóziszfüggő, az anyag IC50-értéke (50%-os enzimgátló hatást okozó koncent-ráció – half maximal Inhibitory Concentration) 2-6 mM koncentrációm tartományba esik. A kutatócsoport a fentebb említett három sejtvo-nalban 34 enzim vizsgálatát végezte el, ame-lyek közül csak az adenozin-deamináz és a tioredoxin károsodását tudták igazolni [20].

Az akrilamid ugyancsak neurotoxikus hatásairól számolt be Samah S. Oda. Kézira-tában a 2-es típusú cukorbetegség kezelésére alkalmazott egyik gyógyszerhatóanyag, a met-forminnak az akrilamid neurotoxikus hatását gátló tulajdonságáról értekezik [4].

An és munkatársai krónikus akrilamid expozíció foglalkozás-egészségügyi és labo-ratóriumi állat-toxicológiai hatásait vizsgálták. Azt találták, hogy az akrilamid dózisének növekedésével arányosan csökken az axonok vázát képező neurofilamentumok működési sebessége. A mérge hatás jelentősen növeli a szálacsák kinezin, dinenin és dinamitin fe-hérjékből álló alegységeinek szintjét, és jelentősen csökkenti a keletkező ATP mennyiségét. Ezzel érintett idegrendszeri szerkezet működése lassul. Többek között ez a folyamat okoz-hatja az akrilamid által kiváltott idegrendszeri károsodást, a neuropátiát [5].

Egy Dél-koreai tanulmányban Youjin Je a dohányzás, az akrilamid bevitel és a méh-nyálkahártya-rák kockázatának összefüggését elemezte 453 344 nő részvételével képzett négy kohorszban. Kutatása során arra a meglepő eredményre jutott, hogy az étrendi ak-riamid-bevitel a nemdohányzó nők csoportjaiban 39%-kal, szignifikánsan növelte a méh-nyálkahártya-rák kockázatát. A szerző úgy véli, hogy a cigarettafüst, mint az akrilamid-felvétel jelentős forrása a tüdőn keresztül oly mértékben megzavarhatta a vizsgálat körébe vont nők agyagcsere folyamatait, hogy az étrendi akrilamid bevitel hatása már nem volt mérhető [21].

A tudományos közbeszédben esetenként felmerül az akrilamid expozíció és a tüdő-rák összefüggése is. Miközben epidemiológiai területen született tanulmányok, pozitív ösz-szefüggéseket figyeltek meg az étkezési akrilamid bevitel és az endometrium, petefészek, ösztrogénreceptor, mell- és vesesejtes rákbetegségeinek kialakulása között, az élelmisze-rekkel történő akrilamid felvétel hatására a tüdőrák kockázatának növekedése nem igazol-ható. Ezt támasztják alá Janneke és kutatótársai felméréseinek eredményei, is, amelyben egy részletes kutatás alapján azt állapították meg, hogy a tüdőrák kialakulásának valószínű-ségét a táplálkozás során felvett akrilamid szignifikánsan nem növeli meg [22].

A toxicológiai diagnosztikában a klasszikus biomarkerek mellett számos új bio-markert tanulmányoznak, mint például a vérben és vizeletben lévő kémiai anyagokat és metabolitjaikat, valamint az expozíciók miatt módosult enzimeket. Mivel az akrilamidnak az emberi vizeletben nem jelennek meg olyan metabolitjai, amelyek hasznosak lennének az expozíció értékeléséhez, célszerű lehet vizsgálni a vérben kialakuló hemoglobin-addukt mennyiségét. A hemoglobin és bomlástermékének a glicidamid adduktjai (GAVal) jobban tükrözik az expozíciót, mint a DNS-adduktok, mivel az előbbieket nagy mennyiségben kelet-keznek, és megfelelő kémiai analitikai módszerek állnak rendelkezésre azok vizsgálatához.

A hemoglobin adduktok általánosan hatékony biomarkerei lehetnek a vegyi anyagok expozíciója és hatásainak értékeléséhez. Jól mérhető például a dohányzó egyének vérébe kerülő akrilamid hatására keletkező az N-2-karbamoil-etilvalin addukt (AAVal) szintjének emelkedése. A szerzők módszereiket elsődlegesen foglalkozás-egészségügyi diagnosztikához javasolták [23].

Favinha és munkatársai ún. cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópiával vizsgálták akrilamidnak kitett emberek vérében a hemoglobin optikai tulajdonságait. A CD technika lényege az, hogy egy optikailag aktív anyag, esetünkben egy hemoglobinmolekula annak szerkezetétől és alakjától függően forgatja el a polarizált fényt. A spektrális adatok elemzése alapján megállapították, hogy a nukleofil addícióval a hemoglobinhoz kötött akrilamid-addukt nem gátolja hemoglobin oxigén szállítását, de alkalmas lehet az expozíció diagnosztizálására [24].

Az emberi vérben a hemoglobin-adduktok analitikája természetesen az élelmiszerek révén fennálló akrilamid kitettség diagnosztizálására is alkalmas. Erről szól Wilson és munkatársainak kézírata, amelyben egy táplálkozási szokásokat felmérő kérdőív adatait felhasználva keresték az összefüggést a felvett akrilamid és a kimutatott addukt mennyisége között. A felmérésben való részvételre az egészségügyben dolgozó 342 ápolónőt hívtak meg. A szerzők a megkérdezettek által fogyasztott élelmiszerek akrilamid tartalmát az FDA (az USA élelmiszer-biztonsági hatósága: Food and Drug Administration) által 2006-ban összeállított „Exploratory Analysis of Acrylamide in Foods” című kiadványa adatai szerint fogadták el (az FDA adattáblája a megadott <http://www.cfsan.fda.gov/dms/acrydata.html> webcímen sajnos ma már nem érhető el). A hemoglobin-adduktok mennyiségi meghatározásához a hemoglobinnal Edman-reagenssel lehasították az N-terminális valin-hemoglobin- és -glicidamin komplexet. A keletkező pentafluorophenyl-isothioisocyanate-származékokat (PFPIITC) HPLC/MS/MS technikával határozták meg. A szerzők a kutatási folyamat végén mérsékelt korrelációt találtak a számított akrilamid bevitel és a vérben mérhető akrilamid (AAVal) és glicidamid-adduktok (GAVal) koncentrációja között. A korreláció akkor bizonyult jobbnak, ha az akrilamid expozíciót a két addukt együttes koncentrációjának összegével hasonlították össze [25]. Wilson kutatócsoportjának munkájában az a Margareta Törquist is részt vett, aki 2002-ben Eden Tareke vezetésével a világon először mutatta ki élelmiszerben az akrilamidot [11].

Az akrilamid élettani hatását vizsgálva érdemes áttekinteni a dohányzó és nemdohányzó egyének között tapasztalható eltérést a molekula metabolizmusával kapcsolatban. Schettegen és kutatócsoportja e két populáció csoportba tartozó egyének vérében vizsgálta az akrilamid és oxidatív metabolitja, a glicidamid által képezett hemoglobin adduktok mennyiségét. Mivel a glicidamidnak nagyobb a rákkeltő hatása, mint magának az akrilamidnak, a glicidamid-hemoglobin addukt mennyisége jobban tükrözheti a genotoxicitást, mint az akrilamid-adduktok. A kísérletben a nemdohányzók vérében 7–31 pmol/g globin tartományban akrilamid-adduktot (AAVal) és 9–23 pmol/g globin glicidamid-adduktot (GAVal) mutattak ki. A dohányzók csoportjában rendre 25–199 pmol/g globin AAVal-addukt, illetve 22–119 pmol/g globin GAVal-addukt tartományok adódtak. A kutatók ezen túlmenően azt találták, hogy az adduktokon keresztül mérhető akrilamid dózis-válasz görbéje nem lineáris. Ez az eredmény [25] összecseng a hivatkozásban összefoglalt kutatási eredményekkel [26]. Youjin Je tanulmányában, amelyben a dohányzó és nem-dohányzó nőket ért akrilamid-ex-

pozíció hatásának különbözőségéről értekeznek: a dohányosok oly magas akrilamid expozíciónak vannak kitéve, amelynek következményei valószínűleg felülmúlják a napi élelmiszer fogyasztással felvett mennyiség által kiváltott kedvezőtlen élettani hatást [21].

Benford és munkatársai részletes összefoglalót készítettek az akrilamid, valamint metabolitja, a glicidamin genotoxikus, klasztrogén és neoplasztikus hatásairól. A kutatócsoport a 2015-ben összegyűjtött, az akrilamiddal kapcsolatos adatokat felülvizsgálva egyértelműen bizonyítottak látja, hogy a molekula genotoxikus, esetenként a DNS-lánc törését idézi elő (klasztrogén hatás), valamint az exponált szervezetben szövetburjánzást vált ki (neoplasztikus hatás), amely az esetek többségében rosszindulatú tumorrá alakulhat [27].

Szakirodalomból származó akrilamid mérési eredmények

Kütting és kutatótársai 1008 önkéntes bevonásával készült népesség alapú keresztmetszeti vizsgálatot végeztek, amelynek célja az akrilamiddal összeköthető terhelés számszerűsítése volt. Az akrilamid általános populációban történő kimutatása a hemoglobin-addukt-szintek felhasználásával az expozíció biomarkereként történt. Az 1008 elemzett vérmintából 999-ben (99,1%) mutattak ki akrilamid hemoglobin adduktot. Az akrilamid teljes bevitelének fő forrásának a dohányzás tekinthető olyan személyeknél, akik nem voltak kitéve akrilamid munkahelyi kitétségnek, de a második fő befolyásoló tényező, a táplálékfelvétel környezeti jelentőségű [28].

Mucci és Wilson felmérései szerint az amerikai és európai népesség energiabevitelét szolgáló élelmiszerek több mint 1/3 része akrilamidot tartalmaz. Becslésük szerint a felnőtt lakosság esetében az akrilamid bevitel testtömeg-kilogrammmra vetítve 0,3-0,6 µg/ttkg tartományba esik. Mivel a gyermekek energiabevitelük testtömegükhöz képest a felnőtteknél nagyobb, várható, hogy az általuk naponta felvett akrilamid mennyiség is nagyobb. Az egyes élelmiszer csoportokban várható akrilamid szennyezés mértékét szerzők a Svéd Nemzeti Élelmiszer-ellenőrző Hatóságtól (Swedish National Food Administration) származó adatokkal szemléltetik az 1. táblázatban [29].

Élelmiszer csoport	Akrilamid koncentráció (µg/kg)	
	Medián	Minimum-maximum
Burgonyachips (U.S. chips)	1200	330–2300
Sült burgonya (French fries)	450	300–1100
Serpenyőben sült burgonya	300	
Kekszek és krékek	410	<30–650
Ropogós kenyérfélék	140	<30–1900
Reggeli gabonapelyhek	160	<30–1400
Kukoricapelyhek	150	120–180
Kenérfélék	50	<30–160
Kávé	25	8–0

1. Táblázat: Egyes élelmiszer csoportok akrilamid szennyezettsége a Svéd Nemzeti Élelmiszer-ellenőrző Hatóság által becsült adatok alapján [29]

Dybing és Sanner közleménye szerint egy norvégiai felmérés szerint az élelmiszerekkel felvett akrilamid átlagos mennyisége nők esetében 0,46, férfiaknál pedig 0,49 $\mu\text{g}/\text{tkg}$. Hetven éves időtartam alatt testtömeg-kilogrammonként felvett napi 1 0,49 μg akrilamid statisztikailag igazolhatóan növeli a daganatos megbetegedések kialakulását. A 2. táblázatban a szerzők által becsült akrilamid felvétel adatai láthatók nők és férfiak esetében különböző élelmiszer csoportokra bontva [30].

Élelmiszer csoport	Felvett akrilamid ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{nap}$)	
	Nők	Férfiak
Kenyérfélék	11,9	13,0
Egyéb kenyérfélék	12,2	7,7
Kekszek és krékerek	5,0	5,9
Serpenyőben sült burgonya	7,5	6,3
Sült burgonya (French fries)	6,3	8,0
Burgonyachips	17,4	17,6
Egyéb snackek	4,6	5,0
Kávé	28,6	28,0
Egyéb élelmiszerek	6,8	8,2

2. Táblázat: Egyes élelmiszer csoportokkal felvett akrilamid mennyiségek Dybing és Sanner nyomán [30]

A 3. táblázatban az Amerikai Egyesült Államok Élelmiszer-ellenőrző Hatóságának (FDA) honlapján közzétett akrilamid koncentrációk élelmiszer csoportokra bontott átlagértékei találhatóak. A forrás honlapján az időben visszafelé haladva egészen 2002-ig találhatóak Excel-táblázatokba gyűjtött adatok [31].

Élelmiszer csoport	Átlag $\mu\text{g}/\text{kg}$	Szórás $\mu\text{g}/\text{kg}$	Max $\mu\text{g}/\text{kg}$
Előételek és snackek (éttermi készítmények)	2	6	30
Reggeli ételek gabonafélék nélkül	4	9	30
Fagyasztott előételek és snackek	5	11	40
Kenyerek és egyéb sütőipari termékek	10	17	70
Babból készült ételek	17	43	160
Levesek	39	77	260
Bébiételek	44	503	730

Élelmiszer csoport	Átlag µg/kg	Szórás µg/kg	Max µg/kg
Mogyorók és egyéb olajosmagvak	46	566	500
Mogyoróvaj	47	136	570
Italkészítmények kávéitalok nélkül	61	70	200
Perecek	85	34	140
Sütemények és müzliszeletek	160	278	2160
Krékerek	164	150	800
Gabonafélék	169	390	1210
Édességek	174	420	1450
Sült burgonya és egyéb burgonyaételek (házi)	183	280	1330
Sült burgonya és egyéb burgonyaételek (éttermi)	449	347	1440
Snack készítmények (egyéb)	191	367	3060
Tortilla chips	255	181	610
Kávék (őrölt, nem főzött kávék)	272	396	1080
Burgonya chips	704	1286	8440

3. Táblázat: Élelmiszer csoportok átlagos akrilamid tartalma az FDA által közölt adatok alapján (az átlagos akrilamid-tartalom értékeit az eredeti táblázat részletes adataiból számoltuk) [31]

A 3. táblázat adatait az eredeti FDA-adatokból számoltuk. A táblázatban az átlagos akrilamid tartalom felülről lefelé haladva nő. Az adatok szórás-értékeit tekintve megállapítható, hogy a legnagyobb szórás a legnagyobb átlagos akrilamid-tartalomhoz, a burgonya chips-ekhez rendelhető. A nagy szórás azt jelenti, hogy az érintett élelmiszer csoportban széles tartományban mutattak ki akrilamidot. Az öt, legnagyobb szórásértéket mutató élelmiszer csoport növekvő sorrendben: 1. kávék, 2. édességek, 3. bébiételek, 4. mogyorók és olajosmagvak, 5. burgonya chips-ek.

A 3. táblázat adatai alapján aggasztónak tartjuk, hogy a bébiételek átlagos 44 µg/kg akrilamid tartalmának 503 µg/kg a szórása. Ebben a csoportban a legnagyobb akrilamid tartalom 730 µg/kg. Ez a kiugró érték egy tipegő kisgyermeknek szánt epres-joghurtos felfújt készítmény volt [31]. Összehasonlítás gyanánt jelezzük, hogy az Európai Unióban érvényes rendelet szerint a bébiételek eltűrhető legmagasabb akrilamid szennyezettsége kekszek és kétszersültek esetében 150, egyéb feldolgozott élelmiszerek esetében pedig 40 µg/kg [13].

A 3. táblázat adatai szerint az öt, legnagyobb akrilamid szennyezettséget mutató élelmiszer csoport – szintén növekvő sorrendben: 1. sült burgonya és egyéb burgonyakészítmények, 2. édességek, 3. sütemények és müzliszeletek, 3. snack egyéb készítmények, 5. burgonya chips-ek [31].

Az Európai Bizottság által működtetett gyors riasztási rendszer (RASFF) adatbázisába 2020-2021-ben magas akrilamid tartalmú élelmiszerek forgalomba kerülése miatt összesen 16 riasztásról érkezett feljegyzés. A riasztással kapcsolatos adatokat a 4. táblázat tartalmazza [32].

Év	Élelmiszer megnevezése	Ak- rilamid- tartalom µg/kg	Megítélés	Refe- rencia érték µg/kg	Határ- érték- túllépés %
2021	Organic Spelt Biscuits - Bio tönköly keksz	187	Nem súlyos	150	25%
2021	Sweet biscuits from Turkey - Édes sütemény	741	Nem minősítettek	350	112%
2021	Biscuits from Nord Macedonia - Kecs	538	Nem minősítettek	350	54%
2021	Biscuits from United Kingdom - Kecs	447	Nem minősítettek	350	28%
2021	Biscuits - Kecs	732	Súlyos	350	109%
2020	Biscuits from Nord Macedonia - Kecs	500	Súlyos	350	43%
2020	Crackers from Latvia - Kréker	1167	Nem minősítettek	400	192%
2020	Cookies from Ukraine - Sütemény	1173	Nem minősítettek	350	235%
2020	Cookies from Russia - Sütemény	3964	Súlyos	350	1033%
2020	Cookies from Russia - Sütemény	2726	Súlyos	350	679%
2020	Biscuits from India, manufactured in Oman, via the UK - Sütemény	497	Súlyos	350	42%
2020	Fruit vegetables chips - Zöldség chips	2478	Súlyos	750	230%
2020	Chips manioc - Manióka chips	2272	Súlyos	750	203%
2020	Fruit vegetables chips - Zöldség chips	1994	Súlyos	750	166%
2020	Fruit vegetables chips - Zöldség chips	1846	Súlyos	750	146%

4. Táblázat. Az Európai Bizottság RASFF rendszerében történt riasztások magas akrilamid tartalom miatt 2020-ban és 2021-ben [32]

A 4. táblázat értékei kecszek, sütemények és különböző chips-ek adataiból kerülnek ki. A határérték túllépés %-os értékei a RASFF táblázat akrilamid tartalma és az élelmiszer típusra vonatkozó referencia-értékek [13] arányát jelentik. A riasztási rendszerbe került termékek közül egy Oroszországból származó sütemény a rá vonatkozó referencia-értékhez képest több mint 10-szeres mennyiségű akrilamidot tartalmazott.

Schmidt [33] kapszulás és őrölt kávékészítmények akrilamid tartalmát LC-ESI-MS/MS technikával vizsgálta. A kávé akrilamid tartalma a pörkölés során keletkezik. A pörkölés kezdeti szakaszában akár 7 mg/kg (7000 µg/kg) Maillard-termék is keletkezhet, de a pörkölés folyamat vége felé a képződött akrilamid jelentős része elbomlik. Az 5. táblázat a sötétre, közepesre, illetve világosra pörkölt kávé akrilamid-tartalmát mutatja be [33].

Sorszám	Őrölt kávé $\mu\text{g}/\text{kg}$	Lefőzött kávé $\mu\text{g}/\text{kg}$	Pörkölés
1	224,0	170,7	Sötét
2	237,7	230,0	Világos
6	201,6	231,9	Sötét
7	161,6	183,8	Sötét
10	287,9	280,3	Világos
11	107,0	128,7	Sötét
13	446,5	427,4	Világos
14	353,7	351,0	Közepes
19	205,6	242,2	Sötét
20	271,1	279,9	Közepes
22	128,8	126,5	Sötét
25	284,9	250,2	Sötét
26	399,8	389,9	Sötét
27	121,4	124,2	Közepes
28	130,2	119,0	Sötét
29	174,3	159,4	Közepes
30	189,8	200,2	Sötét
31	224,9	255,6	Sötét
32	263,3	276,2	Közepes
33	416,2	407,9	Közepes

5. Táblázat: Sötétre, közepesre és világosra pörkölt kávék akrilamid tartalma Schmidt mérései alapján [33]

A szerző megállapítása szerint – a szakirodalommal ellentétben – a pörkölésnél képződött akrilamid mennyisége 95% konfidenciaszinten nem volt szignifikáns a különböző pörkölési fokozatú kávék akrilamid tartalmát tekintve. A pörkölt kávék akrilamid tartalma 107,0 és 446,5, a lefőzött italok koncentrációja pedig 119,0 és 427,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ volt. Schmidt nem talált szignifikáns különbséget a pörkölt kávék és a belőlük főzött kávéital akrilamid tartalmában sem [33]. Az utóbbi megállapítás helyességét alátámasztja, hogy karbonilcsoportja révén az akrilamid kifejezetten poláros vegyület, jól oldódik vízben, így jó hatásfokkal extrahálható a kávéital főzése közben is.

A Wessling Cégcsoport Altenbergében működő laboratóriumában Martin Halle 2020-ban GC-MS technika alkalmazásával különböző teák akrilamid tartalmát vizsgálta. A vegyület a vizsgált 19 db tea mintában az 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ alsó méréshatár és 1990 $\mu\text{g}/\text{kg}$ közé esett. Négy db minta akrilamid tartalma 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ felett volt [34]. Mivel az EU rendelet [13] a teakészítményekre nem vonatkozik, a szerző a teák minősítését nem tudta elvégezni, mindazonáltal felmerül a kérdés, hogy amennyiben más teakészítményeknél is hasonló eredményekre lehetne jutni, akkor nem volna-e célszerű a rendelet IV. mellékletét további élelmiszer csoportokkal is bővíteni [13].

2006 és 2017 között 1033 db minta akrilamid tartalmának vizsgálata történt ugyan csak a Wessling Cégcsoporton belül LC-ESI-MS/MS technika alkalmazásával. A vizsgált

minták között 783 db szilárd élelmiszer szerepelt, ebből 716 db burgonya chips volt. Az elemzett 14 db sós kekszben az akrilamid tartalom 10 és 290 $\mu\text{g}/\text{kg}$ volt 126 $\mu\text{g}/\text{kg}$ átlaggal. 28 db sütőipari termékben mindössze 5 minta esetében találtak kimutatható mennyiségben akrilamidot 30 és 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tartományban. A 716 burgonyából készült élelmiszer minta 97,1%-a tartalmazott az $\text{LOQ}=10 \mu\text{g}/\text{kg}$ feletti mennyiségű Maillard-terméket. Ezek közül 106 db minta (14,8%) szennyezettsége haladta meg az Európai Unió rendeletében [13] még eltűrhető 750 $\mu\text{g}/\text{kg}$ értéket. A zömében ivóvíz folyadék minták akrilamid szintjét minden esetben a folyadékokra vonatkozó $\text{LOQ}=1,0 \mu\text{g}/\text{L}$ érték alattinak találták [35].

Az Európai Unió akrilamid csökkentésre irányuló rendelete

Az Európai Unió Bizottsága a rendelkezésére álló kutatási és élelmiszer-vizsgálati eredmények alapján 2017-ben úgy döntött, hogy a sütéssel hőkezelt élelmiszerekben várhatóan keletkező akrilamid szinteket csökkenteni kell [13]. Az EU 2017/2158 számú rendeletében előírta, hogy a sütéssel hőkezelt élelmiszerek alapanyagait gondosan kell válogatni. Mivel a tapasztalatok szerint a legnagyobb kockázatot a burgonyából helytelen technológiával készült termékek jelentik, a sütésre szánt gumókat ellenőrzött körülmények között kell tárolni, szállítani, gondosan kell válogatni és lehetőség szerint 168 °C alatti hőmérsékleten kell sütni a termékeket fogyasztók egészségének védelme érdekében. A rendelet többek között előírja, hogy felhasználás előtt meg kell vizsgálni a sütésre szánt burgonya redukálócukor tartalmát. A redukálócukor tartalom a süttött termék színének az USDA Munsell színskálájával történő összehasonlításával is becsülhető, de más, a sütés hatására keletkező szín mérési módszerének alkalmazását is elfogadja a jogszabály [13]. Az USDA Munsell színskálája a 3. ábrán látható [36].



3. Ábra: USDA Munsell színskála [36]

ANYAG ÉS MÓDSZER

Felhasznált anyagok

A vizsgálatok során az alábbi vegyszer készítményeket használtuk:

Akrilamid referencia standard (ER 3060, vagy ezzel egyenértékű készítmény), akrilamid-2,3,3-D3 izotópjelzett belső standard (ER 2396, vagy ezzel egyenértékű belső standard), metanol (MS 1811, vagy ezzel egyenértékű készítmény), jégcet (MS 1102 vagy ezzel egyenértékű készítmény), n-Hexán (MS 1312, vagy ezzel egyenértékű készítmény), MQ tisztaságú víz (saját előállítású);

Az élelmiszer minták extraktumainak tisztításához HyperSep Hypercarb 1000 mg/6 mL 60106-402 többfunkciós, apoláris, erős anioncserélő és erős kationcserélő tulajdonságú töltet tartalmazó SPE oszlopot használtunk. Az extrakciót vizes mintákból poláros komponensek megkötésére alkalmas Supelclean ENVI-Carb Plus 500 mg/6 ml keresztkötésű polisztirol-divinilbenzol kopolimer töltet tartalmazó SPE oszloppal végeztük.

Műszeres elválasztástechnika

A megtisztított és beállított térfogatú extraktumok elválasztását Hypercarb, 50 x 2,1 mm HPLC kolonna (5 µm) oszlopon, az akrilamid detektálását és mennyiségi meghatározását pozitív üzemmódú ESI ionforrással ellátott Agilent TripleQuad 6410/6490 LC-MS/MS rendszer alkalmazásával végeztük dinamikus MRM (Multiple Reaction Monitoring) módban. A kromatográfiai adatgyűjtés MassHunter B.08 szoftverrel történt.

Vizsgálati módszer, kalibráció, minőségbiztosítás, alsó méréshatár (LOQ)

A Wessling Hungary Kft. Élelmiszerbiztonsági Üzletága laboratóriumában az egyes élelmiszerek akrilamid tartalmának meghatározását az MSZ EN 16618:2015 sz. szabvány [12] alapján végeztük. A dokumentum az EN 16618:2015 sz. európai szabvány honosításával készült [37]. A részletes vizsgálati eljárást a Wessling Hungary Kft. SOP-6252-02 eljárás utasítása tartalmazza [38].

A mennyiségi meghatározást belső standard kalibrációs módszerrel végeztük. A vizsgálandó mintákra kapott csúcsterület-arányokból a kalibrációs egyenes ismeretében az adatgyűjtő és feldolgozó szoftver számította ki az injektált minták koncentrációját. Az extraktumok akrilamid tartalma mennyiségi meghatározásához 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 és 1000 ng/ml koncentrációjú kalibrációs oldatokat használtunk, amelyekhez egyöntetűen 2000 mg/ml koncentrációjú izotópjelzett akrilamid belső standardet adagoltunk.

Az extrakció hatásfokának kiszámítása az azonos mátrixtípusba tartozó adalékolt minta vizsgálatának eredményei alapján történt.

A rutin mérések során minden sorozatban legalább hárompontos kalibrációt vettünk fel. A kalibrációs görbét akkor fogadtuk el, ha a regresszióra legalább $R^2 \geq 0,99$ érték teljesült. Ennél kedvezőtlenebb regresszió esetén ismételt kalibrációt végeztünk. Minden mérési sorozatban standard addíciós (spike-olt) mintát is mérünk. Amennyiben a mintaszám indokolta, öt mintánkként egy-egy újabb standard addíciós minta vizsgálatát is elvégeztük.

Az előírt visszanyerési tartomány 70 és 120 %. A standard addicionált mintából határoztuk meg a visszanyerés értékét. Ha a visszanyerési érték kívül esett az előírt tartományon, akkor a mérést megismételtük.

A tömegspektrumokon az ismeretlen és addíciós minták MRM ionarányai legfeljebb 20 %-ot térhettek el a standardok azonos paraméterekkel megmért MRM ionarányaitól. A célkomponens kromatográfiás retenció ideje $\pm 2,5$ % határon belül egyenlő volt a kalibráló oldatok komponensének retenció időivel.

A folyamatos minőségbiztosítás érdekében rendszeresen mértünk tanúsított anyagmintákat (CRM – Certified Reference Material) anyagmintát és jártassági vizsgálatokban is részt vettünk.

Az általunk használt vizsgálati módszerrel élelmiszerekből (sütőipari termékek, édesipari termékek, pörköltkávé, azonnal oldódó kávékészítmények, kávé és kávépótszerek, keményítő tartalmú élelmiszerek) mátrixtól függően 10-50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ alsó méréshatárral mutattuk ki az akrilamid-tartalmat.

Vizsgálati minták

A jelen dolgozatunk tárgyát képező vizsgálatok mintáit a Wessling Hungary Kft. ügyfelei megrendelése alapján végeztük. Mivel a mintavétel nem rendszer-szerűen, tervezetten történt, vizsgálati eredményeink nem tekinthetők reprezentatívnak, de véleményünk szerint viszonylagosan nagy számuk miatt mégis jellemezhetik a hazai élelmiszerekben előforduló akrilamid-tartalmat.

VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK

Ügyfeleink 2018. január 1. és 2022. április 20. között 4139 minta vizsgálatát rendelték meg. Ezek közül 3176 db minta (76,73%) tartozott a 2017/2158 rendelet hatálya alá. A beszállított minták 23,31%-ára, azaz 965 mintára nem vonatkoztak a rendelet előírásai [13].

A minták vizsgálati eredményeinek értékelési módja

Mivel a vizsgálatra beszállított minták jellege sokféle volt, és a 2017/2158 rendelet maga is számos élelmiszercsoportot határoz meg egymáshoz képes különböző referencia-értékekkel [13], vizsgálati eredményeinket az egyes mintatípusokra vonatkozó referencia-értékekre normálva adjuk meg. Ilyen módon az összes, referencia-értékkel rendelkező minta vizsgálati eredménye összehasonlíthatóvá válik: ha a vizsgálati eredmény és a mintára vonatkozó egyedi referencia-érték hányadosa < 1 , a minta megfelelő, ha a hányados ≥ 1 , akkor a minta a rendelet szerint kifogásolható. A referencia-értékkel nem rendelkező minták esetén ez az eljárás természetesen nem alkalmazható. A minták vizsgálati eredményeinek összefoglalt adatait az 6. táblázat, a 2017/2158 rendelet szerinti mintatípusokhoz tartozó adatokat pedig a 7. táblázat tartalmazza.

Összefoglaló vizsgálati eredmények

Az összes mintából 3177 db minta esetében mutattunk ki akrilamidot, vagyis a minták 76,76%-át találtuk akrilamidra pozitívnak 10-50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ alsó méréshatár mellett. Ez azt jelenti, hogy az ügyfelek által vizsgálatra beküldött mintáknak több, mint háromnegyed részében mutattuk ki a Maillard-reakció termékét.

Miután a beszállított mintákra nem vonatkoztak egyértelműen a 2017/2158 rendelet referencia-értékei, külön kellett kezelnünk a referencia-értékkel rendelkező és az azzal nem rendelkező vizsgálati egyedek eredményeit.

Referencia-értékkel rendelkező minták

A referencia-értékkel rendelkező minták közül 664 db esetében nem tudtunk mérhető mennyiségű akrilamidot kimutatni (negatív minták). Ez a referencia-értékkel rendelkező minták 20,90%-át tette ki.

A referencia-értékkel rendelkező minták közül 2278 egyedben találtunk mérhető mennyiségű, de a rájuk vonatkozó referencia-értékeknél kisebb mennyiségű akrilamidot (pozitív, megfelelő minősítésű minták). Ez a referencia-értékkel rendelkező minták 71,72%-a.

A referencia-értékkel rendelkező minták közül 232 egyedben találtunk a rájuk vonatkozó referencia-értékeknél nagyobb mennyiségű akrilamidot (pozitív, kifogásolható minősítésű minták), vagyis a referencia-értékkel rendelkező minták 7,30%-a volt kifogásolható.

Referencia-értékkel nem rendelkező minták

Referencia-értékkel nem rendelkező mintáink száma 965 volt, amely az összes mintának 23,30%-át tette ki.

A referencia-értékkel nem rendelkező minták közül 298 tételben nem mutattunk ki érhető mennyiségű akrilamidot, vagyis ebben a minta csoportban 30,88% volt akrilamidra nézve negatív minta.

A 667 pozitív minta a referencia-értékkel nem rendelkező minták mennyiségének 69,12%-át tette ki.

A 965 db referencia-értékkel nem rendelkező minta a 2017/2158 rendelet előírásai alapján nem minősíthető.

Minta kategóriák	Minták db száma	Minták aránya %
Összes vizsgált minta	4141	100,0
Összes, pozitív minta (10-50 µg/kg LOQ)	3177	76,76*
Összes, referencia-értékkel rendelkező minta	3176	76,73*
Referencia-értékkel rendelkező negatív minta	664	20,91**
Referencia-értékkel rendelkező pozitív minta	2510	79,03**
Referencia-értékkel rendelkező pozitív megfelelő minta	2278	71,72**
Referencia-értékkel rendelkező pozitív kifogásolt minta	232	7,30**
Referencia-értékkel nem rendelkező összes minta	965	23,30*
Referencia-értékkel nem rendelkező negatív minta	298	30,88***
Referencia-értékkel nem rendelkező pozitív minta	667	69,12***

*Az összes mintaszámhoz viszonyított arány

**A referencia-értékkel rendelkező mintaszámhoz viszonyított arány

***A referencia-értékkel nem rendelkező mintaszámhoz viszonyított arány

6. Táblázat: Az akrilamidra vizsgált minták összefoglaló értékelése

A 2017/2158 rendelet szerinti mintatípusok	Összes vizsgált minták száma db	Összes pozitív minták száma db	Pozitív megfelelő minták száma db	Pozitív minták aránya típuson belül %	Pozitív kifogásolt minták száma db	Kifogásolási arány mintatípuson belül %	Összes, referencia értékkel rendelkező abszolút kifogásolási %	Negatív minták száma db	Negatív minták aránya típuson belül %	Összes megfelelő minták aránya %
Burgonyapépből készült étel	6	0	0	0	0	0,00	0,00	6	100,0	100,0
Kávé, gabona-alappótkávé	10	10	5	100	5	50,00	0,12	0	0,0	50,00
Bébiétel, egyéb	13	3	3	23	0	0,00	0,00	10	76,9	100,0
Burgonya, sült	20	18	15	90	3	15,00	0,07	2	10,0	85,00
Kenyérfélék, ropogós kenyér	35	35	30	100	5	14,29	0,12	0	0,0	85,71
Édesipar, bébi-ételek	37	30	30	81	0	0,00	0,00	7	18,9	100,0
Müzli kukorica alapon	43	38	27	88	11	25,58	0,27	5	11,6	74,42
Kávé, instant	60	47	47	78	0	0,00	0,00	13	21,7	100,0
Sütőipar, egyéb	78	62	62	79	0	0,00	0,00	16	20,5	100,0
Snack	90	69	56	77	13	14,44	0,31	21	23,3	85,56
Kávé, pörkölt	106	106	100	100	6	5,66	0,14	0	0,0	94,34
Snack, burgonyás chips	162	162	150	100	12	7,41	0,29	0	0,0	92,59
Ostya és tallér	168	156	133	93	23	13,69	0,56	12	7,1	86,31
Müzli	191	152	134	80	18	9,42	0,43	39	20,4	90,58
Sós keksz és hasonló termék	219	215	199	98	16	7,31	0,39	4	1,8	92,69
Édesipari kekszek	264	259	199	98	60	22,73	1,45	5	1,9	77,27
Édesipari termék, egyéb	310	237	228	76	9	2,90	0,22	73	23,5	97,10
Sütőipar, dúsított termék	623	432	431	69	1	0,16	0,02	191	30,7	99,84
Kenyérfélék, sütőipar	739	479	429	65	50	6,77	1,21	260	35,2	93,23
Egyéb termék referencia-érték nélkül	965	667	0	69	0	0,00	0,00	298	30,9	0,00
Összesen	4139	3177	2278	76,8	232	5,61	5,61	962	23,2	94,39

7. Táblázat: Az akrilamidra vizsgált minták részletes eredményei
(a minták a rájuk vonatkozó vizsgálati szám növekvő sorrendjében szerepelnek).

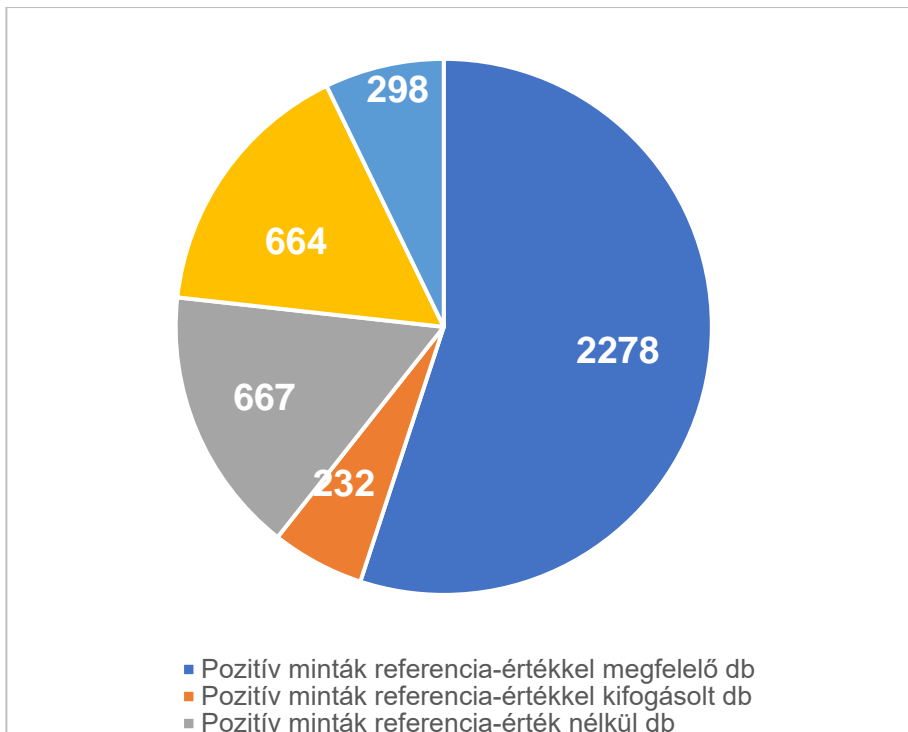
KÖVETKEZTETÉSEK

Dolgozatunkban a Wessling Hungary Kft. Élelmiszerbiztonsági Üzletága laboratóriumában az utóbbi négy esztendő alatt akrilamid-tartalomra vizsgált szilárd élelmiszerminták adatait dolgoztuk fel.

A vizsgált 4139 db mintának több, mint háromnegyed részében találtunk az LOQ-értékek feletti mennyiségű Maillard-terméket. Ugyanakkor figyelemreméltó, hogy vizsgálataink alapján érzékelhető, az élelmiszeripari szereplők törekvése gyártási folyamataik olyan módon való módosítására, hogy termékeik akrilamid-tartalma lehetőleg ne haladja

meg az Európai Bizottság 2017/2158 rendelet IV. Mellékletében közzé tett referencia-értékeket [13].

A laboratóriumunkba szállított minták közel egynegyed részét, 965 mintát nem tudtuk besorolni a vonatkozó rendeletben nevesített élelmiszer kategóriákba. Bízató gyártói magatartásnak ítéljük, hogy ügyfeleink olyan élelmiszer termékek akrilamid tartalmát is ellenőrizni akarták, amelyekre jelenleg nem vonatkozik az akrilamid tartalom csökkentésére irányuló európai uniós szabályozás. Ugyanakkor úgy véljük, hogy célszerű lenne a rendelet fentebb említett IV. Mellékletének listáját további élelmiszer típusokkal bővíteni, hiszen e termékek 69,12%-ában találtunk az LOQ érték feletti akrilamid tartalmat, tehát jelenleg számos olyan élelmiszer típus van forgalomban, amellyel – esetenként – jelentős mennyiségű akrilamid felvételt jelenthet az ilyen élelmiszerek fogyasztása esetén. Ezt a véleményünket támasztja alá a 4. ábra, amelyen az egyes pozitív és negatív vizsgálati eredményű minta csoportok egymáshoz viszonyított arányát mutatjuk be.



4. ábra: Az egyes pozitív és negatív (<LOQ) vizsgálati eredményű mintacsoportok egymáshoz viszonyított aránya

Az egyelőre jogi szabályozás alá nem eső termékek között különböző húsalapú termékek, készételek szerepeltek. A jelenlegi helyzetben nem tudjuk a 2017/2158 rendelet IV. Melléklete hatálya alá besorolni a különböző fásírozott készítményeket, rántott ételeket sem, holott ezekben a készítményekben lehetőség van a redukáló cukrok és aminosavak között lejátszódó Maillard-reakciókra, közöttük az akrilamid képződésére. E két termékcsoporthoz ellenőrzése Magyarországon különösen fontos lehetne, mert mind a fásírozott ételek, mint a rántott hús ételek gyakori szereplői mindennapos táplálkozásunknak.

A hőkezeléssel előállított, redukáló cukrokat és aminosavakat egyaránt tartalmazó hőkezelt élelmiszerek akrilamid tartalmának csökkentésére irányuló európai uniós jogi szabályozás hatékonyságát mutatja, hogy a vizsgált összes élelmiszer akrilamid tartalmát – saját, nem reprezentatív vizsgálatainak eredményeink alapján – sikerült a kifogásolt termékek arányát 6% alá csökkenteni. A mi esetünkben a kifogásolási arány 5,61% volt.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁSA

Köszönetünket fejezzük ki a Wessling Hungary Kft. Élelmiszerbiztonsági Üzletága Laboratóriumában dolgozó kollégáknak, Keresztúri Józsefnek, Kelemen Flórának a mérések beállításáért, folyamatos végzéséért, hasznos tanácsaikért, a Laboratórium valamennyi dolgozójának, valamint az Informatikai Osztályon Zrupkó Bencének a laboratóriumi információs rendszerben hosszú évek alatt felhalmozódó releváns mérési adatok kezelésért és a dolgozat megírásához szükséges formában történő leválogatásáért.

FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] Kawamura S. (1983): Seventy Years of the Maillard Reaction. The Maillard Reaction in Foods and Nutrition, pp. 3-18. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1983.
- [2] Maillard, L.C. (1912): Action des Acides Amines sur les Sucres: Formation des Melanoidines par voie Methodique. Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris), 154. pp. 66-68.
- [3] Wikipedia (2022a): Louis Camille Maillard. https://en.wikipedia.org/wiki/Louis_Camille_Maillard (Hozzáférés: 2022.04.10.)
- [4] Oda, S.S. (2017): Metformin Protects against Experimental Acrylamide Neuropathy in Rats. Drug Development Research. 78. 7. pp. 349-359. DOI: <https://doi.org/10.1002/ddr.21400>
- [5] An, L., Li, G., Si, J., Zhang, C., Han, X., Wang, S., Jiang, L., Xie, K. (2015): Acrylamide Retards the Slow Axonal Transport of Neurofilaments in Rat Cultured Dorsal Root Ganglia Neurons and the Corresponding Mechanisms. Neurochem Research. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26721510/> (Hozzáférés: 2022.04.02.) DOI: <https://10.1007/s11064-015-1782-z>
- [6] Dearfield, K.L., Douglas, G.R., Ehling, U.H., Moore, M.M, Sega, G.A., Brusick, D.J. (1995): Acrylamide: a review of its genotoxicity and an assessment of heritable genetic risk. Mutation Research 330. pp. 71-99.
- [7] Höltz-Armstrong, L., Kucab, J.E., Moody, S., Zwart, E.P., Loutkotová, L., Duffy V., Luijten, M., Gamboa da Costa, G., Stratton, M.R., Philipp, D.H., Arlt, V-M. (2020): Mutagenicity of acrylamide and glycidamide in human TP53 knock-in (Hupki) mouse embryo fibroblast. Archives of Toxicology. 12. pp. 4173-4196. DOI: <https://10.1007/s00204-020-02878-0>
- [8] Sigma Aldrich (2022): Az akrilamid szerkezeti képlete. <https://www.sigmaaldrich.com/HU/en/product/sigma/a9099> (Hozzáférés: 2021.03.18.)
- [9] Wikipedia (2022b): Glicidamid. <https://hu.wikipedia.org/wiki/Glicidamid#/media/F%C3%A1jl:Glycidamide.svg> (Hozzáférés: 2022.03.28.)

- [10] Spanyol, P. (1957): Élelmiszerbarnulásokot okozó vegyületek keletkezése és kémiai szerkezete. *Élelmiszervizsgálati Közlemények*. 2. 5-6. pp. 133-144.
- [11] Tareke, E.; Rydberg P., Karlsson, P., Eriksson, S., Törnquist, M. (2002): Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.* 50. (17): 4998–5006. DOI: <https://10.1021/jf020302f>.
- [12] Magyar Szabvány (2015): MSZ EN 16618:2015 szabvány. *Élelmiszer-vizsgálatok. Az akrilamid meghatározása élelmiszerben folyadékkromatográfiás tandem-tömegspektrometriával (LC-ESI-MS/MS)*
- [13] Európai Unió Bizottsága (2017): A Bizottság (EU) 2017/2158 rendelete (2017. november 20.) az élelmiszerek akrilamid-tartalmának csökkentésével kapcsolatos kockázatsökkentő intézkedések és referenciaszintek megállapításáról. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R2158&from=IT> (Hozzáférés: 2020.05.11.)
- [14] Smith E.A., Oehme F.W. (1991): *Acrylamide and Polyacrylamide: A Review of Production, Use, Environmental Fate and Neurotoxicity*. Comparative Toxicology Laboratories, College of veterinary Medicine, Kansas State University Manhattan, KS 66505-5606 USA. 9. 4. pp. 215-228.
- [15] Wikipedia (2022c): Acrylamide. <https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylamide> (Hozzáférés: 2022.04.20.)
- [16] Mattern R.: Különbség az akrilamid és a poliakrilamid között. *Sawakinome*. <https://hu.sawakinome.com/articles/science--nature/difference-between-acrylamide-and-polyacrylamide-2.html> (Hozzáférés: 2022.04.20.)
- [17] Sciandrello, G., Mauro, M., Caradonna, F., Catanzaro, I., Saverini, M., Barbata, G. (2010): Acrylamide catalytically inhibits topoisomerase II in V79 cells. *Toxicology in Vitro* 24. pp. 830–834. DOI: <https://10.1016/j.tiv.2009.12.010>
- [18] Thakurela, S., Garding, A., Jung, J., Schübeler, D., Burger, L., Tiwari, V. K. (2013): Gene regulation and priming by topoisomerase II a in embryonic stem cells. *Nature Communications*. 4:2478 DOI: <https://10.1038/ncomms3478> www.nature.com/naturecommunications (Hozzáférés: 2021.03.18.)
- [19] Duan, X., Wang, Q-Ch., Chen, K-L., Zhu, Ch-Ch., Liu, J., Sun, Sh-Ch. (2015): Acrylamide toxic effects on mouse oocyte quality and fertility in vivo. *Scientific Reports*. 5:11562. DOI: <https://10.1038/srep11562> (Hozzáférés: 2020.08.13.)
- [20] Schwend, T., Möller, M., Schabaker, J., Ruppert, T., Wink, M. (2009): Alkylation of Adenosine Deaminase and Thioredoxin by Acrylamide in Human Cell Cultures. *Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen*. 64c. pp. 447-453. DOI: <https://10.1515/znc-2009-5-624>
- [21] Je, Y. (2015): Dietary acrylamide intake and risk of endometrial cancer in prospective cohort studies. *Gyneologic Oncology*. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25516180/> (Hozzáférés: 2022.03.28.) DOI: <https://10.1007/s00404-014-3595-8>
- [22] Janneke G. F. Hogervorst, J.G.F., Schouten, L.J., Konings, E.J.M., Goldbohm, R.A., Brandt, P.A. van den (2009a): Lung Cancer Risk in Relation to Dietary Acrylamide Intake. *Journal of the National Cancer Institute*. 101. 9. pp. 651-662. DOI: <https://10.1093/jnci/djp077>

- [23] Ogawa, M., Oyama T, Isse T, Yamaguchi T, Murakami T, Endo Y, Kawamoto T. (2006): Hemoglobin adducts as a marker of exposure to chemical substances, especially PRTR class I designated chemical substances. *Journal of Occupational Health*. 48. 5. pp. 314-28.
- [24] Favinha, A.G., Barreiro, D.S., Martins, J.N., O’Tole, P., Pauleta S.R. (2020): Acrylamide-hemoglobin adduct: A spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 241. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142520306235> (Hozzáférés: 2022.03.29.) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118644>
- [25] Wilson, K.M., Vesper, H.W., Tocco, P., Sampson, L., Rosén, J., Hellenas, K-E., Törnquist, M., Willet, W.C. (2009): Validation of a food frequency questionnaire measurement of dietary acrylamide intake using hemoglobin adducts of acrylamide and glycidamide. DOI: <https://10.1007/s10552-008-9241-7>
- [26] Schettegen, T., Rossbach, B., Kütting, B., Letzel, S., Drexler, H., Angere, L. (2004): Determination of haemoglobin adducts of acrylamide and glycinamide in smoking and non-smoking persons of the general population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 207. pp. 531-539. DOI: <https://10.1078/1438-4639-00324>
- [27] Benford, D., Bignami M., Chipman, J.K., Bordajandi, L.R. (2022): Assessment of the genotoxicity of acrylamide. European Food Safety Authority (EFSA). *EFSA Journal Scientific Report*. pp. 1-45. DOI: <https://10.2903/j.efsa.2022.7293>
- [28] Kütting, B., Schettegen, T., Schwegler, U., Fromme, H., Uter, H., Angerer, J., Drexler, H. (2009): Acrylamide as environmental noxious agent - A health risk assessment for the general population based on the internal acrylamide burden. *International Journal of Environmental Health*. 212. pp. 470-480 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2009.01.002>
- [29] Mucci, L.A., Wilson K.M. (2008): Acrylamide Intake through Diet and Human Cancer Risk. *Agricultural and Food Chemistry*. 56. pp. 6013-6019. DOI: <https://10.1021/jf703747b>
- [30] Dybing E., Sanner, T. (2003): Risk assessment of acrylamide in foods. *Toxicological Sciences* 75. pp. 7-15. DOI: <https://10.1093/toxsci/kfg165>
- [31] USDA (2015): U.S. Food and Drug Administration (2015): Survey Data on Acrylamide in Food. Acrylamide Values in Individual Food Product Samples. <https://www.fda.gov/food/chemical-contaminants-food/survey-data-acrylamide-food> (Hozzáférés: 2022. 02. 25.)
- [32] Európai Unió Bizottsága (2022): RASFF – Rapid Alert System Food and Feed. <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/search> (Hozzáférés 2022.02.28.)
- [33] Schmidt N. (2021): Kereskedelmi forgalomban kapható kapszulás kávék akrilamid tartalma. *Élelmiszervizsgálati közlemények*. 66. 4. pp. 3679-3685. DOI: <https://doi.org/10.52091/EVIK-2021/4-4-HUN>
- [34] Halle, M. (2020): Results of acrylamide in tea were all purchased with GC-MS (Wessling Method WES005 ID 56). Személyes közlés cégcsoporton belül. E-mail 2021.10.25. Halle, Marco marco.halle@wessling.de
- [35] Szigeti T.J. (2017): Élelmiszereink akrilamid-tartalma. *Élelmiszervizsgálati közlemények*. 64. 1. pp. 1840-1866.

- [36] USDA (2007): Color Standards for Frozen French Fried Potatoes. Munsell Color. Fifth Edition. https://www.torso.de/images/product_images/original_images/393_0.jpg (Hozzáférés: 2020.05.11.)
- [37] EN (2015): EN 16618:2015: Food analysis. Determination of acrylamide in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS)
- [38] SOP-6252-02 (2021): Akrilamid meghatározása élelmiszerekben LC-MS/MS technikával. Eljárási utasítás. Wessling Hungary Kft. Készítette: Kelemen Flóra.