

Acrylamid in Lebensmitteln

Acrylamide in food

H. WAGNER

Zusammenfassung

Acrylamid entsteht bei der thermischen Zubereitung von Lebensmitteln im Wesentlichen während der Maillardreaktion aus Asparagin und reduzierenden Zuckern. Betroffen sind primär kohlenhydratreiche, kleinstückige, relativ trockene, hoch erhitzte Lebensmittel. Eine Minimierung ist vor allem durch die Verringerung der Ausgangssubstanzen und der Zubereitungstemperatur möglich. Fleischprodukte sind kaum betroffen, da die Ausgangsmaterialien in diesen Lebensmitteln nur in geringer Konzentration vorkommen. Außerdem gibt es Hinweise auf eine Eliminierung von Acrylamid in proteinreicher Matrix.

Summary

Acrylamide is produced during the thermal processing of food mainly in the Maillard reaction from asparagine and reducing sugars. Primarily such food stuffs are concerned which are rich in carbohydrates, relatively dry, small in size and processed with high temperatures. Minimizing is possible mainly by reduction of precursors and the processing temperature. Meat products are rarely concerned because the concentrations of the precursors in these foods are low. In addition, there are hints of elimination reactions of acrylamide in a matrix rich in protein.

Schlüsselwörter

Acrylamid – Lebensmittel – Toxikologie – Radiotracer – Minimierung – Entstehung

Key Words

acrylamide – food – toxicology – radiotracer – minimization – formation

Einleitung

Bei einem Tunnelbau in Schweden im Jahre 1997 kamen Arbeiter mit fehlerhaft hergestelltem acrylamidhaltigem Dichtungsmaterial in Kontakt. Parallel zu dieser Gruppe wiesen untersuchte Kontrollpersonen, die nicht bei diesem Vorgang belastet worden waren, im Blut ebenfalls entsprechende Verbindungen des Acrylamids auf. Nach der Entwicklung einer einfacheren und empfindlicheren Analysentechnik, vergleichenden Untersuchungen an freilebenden Tieren und Fütterungsversuchen an Ratten informierten die Universität Stockholm und die schwedische Lebensmittelbehörde im April 2002 die Öffentlichkeit, dass Acrylamid bei der Herstellung von Lebensmitteln entsteht. Betroffen wa-

ren primär kohlenhydratreiche, relativ trockene und kleinvolumige Produkte, die hoch erhitzt wurden, z.B. Kartoffelchips, Pommes frites, Kekse und Knäckebrot.

Toxikologie von Acrylamid

Aus den Acrylamidkonzentrationen in Lebensmitteln und den Verzehrdaten kann für den Durchschnittsbürger eine Zufuhr von ca. 10 - 100 µg Acrylamid/Tag abgeschätzt werden. Raucher erhalten mit ca. 240 µg /Tag durch Rauchen und Nahrung übrigens eine deutlich höhere Dosis, wie durch Bestimmung von Acrylamid-Addukten im Blut nachgewiesen werden kann (SCHETTGEN *et al.*, 2003). Derzeit existiert in Deutschland keine Höchstmenngenregelung für Acrylamid in Lebensmit-

teln. Die Trinkwasserverordnung gibt einen Wert von maximal 0,1 µg/Liter vor. Das Polymerisationsprodukt von Acrylamid wird als Flockungsmittel in der Wasseraufbereitung verwendet. Nach der Bedarfsgegenstände-Verordnung darf ein Übergang aus Polyacrylamidverpackungen in die Lebensmittel bei einer Nachweisgrenze von 10 µg/kg nicht nachweisbar sein. Beide Werte sind jedoch technisch, aber nicht toxikologisch begründet.

Akute Vergiftungserscheinungen, neurotoxikologische Folgen (Schädigung des peripheren Nervensystems) und Schädigungen der Fortpflanzungsfähigkeit sind aufgrund der vorliegenden Acrylamidmengen nicht zu erwarten. Aufgrund von Tierversuchen ist jedoch eine erbgutschädigende und cancerogene Wirkung der sehr reaktiven Verbindung auch auf den Menschen nicht auszuschließen. Es gibt derzeit keinen Hinweis auf einen Schwellenwert, unterhalb dessen eine Acrylamidzufuhr unschädlich ist. Zu einem Vergleich des Acrylamids mit anderen cancerogenen Substanzen kann der MOE-Wert (*margin of exposure*) dienen, ein Maß für den Abstand menschlicher Exposition zur krebserzeugenden Dosis beim Versuchstier (SCHLATTER, 2002). Er errechnet sich als das Verhältnis der Dosis, die bei Versuchstieren zu Tumoren führt zur täglichen Aufnahmemenge eines Menschen. Je kleiner der MOE-Wert einer Substanz ist, desto größer ist das mögliche Risiko für den Menschen. Der Vergleich in Tabelle 1 zeigt, dass Acrylamid durchaus Anlass zur Besorgnis gibt, was primär auf die derzeit relativ hohen Verzehrsmengen zurückzuführen ist.

Tab. 1: MOE-Werte für Acrylamid und andere cancerogene Substanzen

Substanz	MOE
Acrylamid	1 000
Methyleugenol	30 000
Aflatoxine	100 000
Nitrosamine	100 000
Benzo[a]pyren	1 000 000

Mechanismus der Acrylamidbildung

Im Oktober 2002 wurde von mehreren Arbeitsgruppen veröffentlicht, dass Acrylamid im Wesentlichen im Verlauf der Maillardreaktion aus reduzierenden Zuckern wie Glucose oder Fructose und der Aminosäure Asparagin (Abb. 1) bei Temperaturen oberhalb von 120 °C mit einem Maximum bei 170-180 °C entsteht (z. B. MOTTRAM *et al.*, 2002, STADLER *et al.*, 2002, BECALSKI *et al.*, 2003, BIEDERMANN *et al.*, 2003).

Dies bestätigten auch Untersuchungen mit radioaktiv markierten Verbindungen, die im Isotopenlaboratorium der BAFF im Rahmen des Forschungsverbunds Produkt- und Ernährungsforschung durchgeführt wurden. In einem Rohofen wurden Asparagin und Glucose auf Kieselgel als Trägermaterial bei 180 °C erhitzt und das Reaktionsgemisch mittels Radio-HPLC untersucht (Abb. 2).

Radioaktiv markiertes Asparagin und unmarkierte Glucose erzeugten markiertes Acrylamid, nicht jedoch unmarkiertes Asparagin und markierte Glucose. Dies ist mit der Erkenntnis konsistent, dass das Kohlenstoffgerüst des Acrylamids aus dem Asparagin entsteht. Als Hydrolyseprodukt des Asparagins entsteht in einer Konkurrenzreaktion auch Asparaginsäure. Der unproportional große Peak im UV-Chromatogramm in Abbildung 2 rührt von inaktivem Acrylamid her, das hinzugefügt wurde, um den Peak eindeutig zuzuordnen zu können. In der Gasphase bzw. an den kühleren Stellen der Apparatur konnten keine nennenswerten Mengen an Acrylamid gefunden werden.

Acrylamid in Fleischprodukten

Die geringen Konzentrationen von Asparagin in Fleisch (Tab. 2) am Rande der Nachweisbarkeit und Käse verglichen mit Kartoffeln und Getreide lassen die geringen Acrylamidbefunde in den entsprechenden erhitzten Produkten plausibel erscheinen.

Tab. 2: Konzentrationen an freiem Asparagin in verschiedenen Lebensmitteln (Literaturwerte)

Lebensmittel	Asparagin (mg/kg)
Kartoffeln	871 - 9300 (FG)
Weizen	200 - 2150 (TG)
Roggen	275 - 2851 (TG)
Käse	40-300 (FG)
Schweinefleisch	3,4 - 20 (FG)
Rindfleisch	0,2 (FG)

Darüber hinaus wird Acrylamid in Fleisch mit zunehmender Temperatur eliminiert, wie Versuche mit hinzugefügtem Acrylamid gezeigt haben (BIEDERMANN *et al.*, 2002). Während beim Erhitzen von Hühnerfleisch bis zu 99,7 % des Acrylamids eliminiert werden, sind es bei Kartoffeln 80 % und bei Maisstärke lediglich 22 %. Da die Temperaturen in allen drei Fällen jeweils gleich sind, kann dieser Befund nicht auf Verdampfung zurückzuführen sein, sondern man nimmt an, dass die relativ hohe Konzentration an Proteinen vor allem im Fleisch den Abbau des reaktiven Acrylamids fördert im Gegensatz zu der diesbezüglich vergleichsweise inerten Kohlenhydratmatrix der höher belasteten Produkte. Außerdem wirkt der hohe Feuchtigkeitsgehalt von Fleischprodukten aufgrund der aufzuwendenden Verdampfungsenthalpie einem zu starken Temperaturanstieg entgegen. Damit bleiben die Acrylamidwerte in erhitzten Fleischprodukten deutlich unter 100 µg/kg und meist unter der Nachweisgrenze von 10–30 µg/kg. Panierte oder Brotbestandteile enthaltende Fleisch-erzeugnisse unterscheiden sich nicht signifikant von anderen Fleischerzeugnissen. Nicht einmal in der isolierten Panade erhitzter Wiener Schnitzel konnte Acrylamid nachgewiesen werden (MURKOVIC *et al.*, 2003), was auf Reaktionen des Acrylamids mit Eiweiß oder auf die antioxidative Wirkung von Inhaltsstoffen des Eigelbs zurückzuführen sein könnte.

Acrylamid in kohlenhydratreichen Lebensmitteln

Bei Rohstoffen mit hohen Asparaginkonzentrationen gewinnt die Konzentration an freien reduzierenden Zuckern als Steuerungsparameter für die Acrylamid-erzeugung an Bedeutung. Aus Kartoffelsorten mit hohem Gehalt an reduzierenden Zuckern entstehen Produkte mit hohen Acrylamidkonzentrationen. Lagerung von Kartoffeln bei Temperaturen unterhalb von 8 °C führen wegen des Stärkeabbaus zu höheren Zucker- und damit Acrylamidkonzentrationen beim Erhitzen ebenso wie die Lagerung unter Lichteinwirkung, die zum Anlaufen von Stoffwechselfvorgängen führt (BIEDERMANN *et al.*, 2002). Daraus resultieren auch Möglichkeiten zur Reduktion der Acrylamid-Gehalte über den Rohstoff Kartoffel. Die Abhängigkeit der Gehalte von Sorte, Ort (Wasserverfügbarkeit, Mikroklima, Nährstoffverfügbarkeit) und Düngung ist zwar komplex, prinzipiell ist jedoch eine Minimierung möglich (HAASE *et al.*, 2003). Weiterhin sollte man die Kartoffeln ausreifen lassen, möglichst frisch verwenden und sie oberhalb 8 °C ohne Lichtzutritt lagern. Die Konzentrationen der Ausgangssubstanzen im Rohstoff Getreide sind ebenfalls abhängig von landwirtschaftlichen Faktoren (u. a. sollte das Getreide ausreifen). Eine Einflussnahme ist jedoch wegen der Vermischung zu Handelsmehlen kaum möglich. Mehl geringeren Ausmahlungsgrads führt wegen geringeren Konzentrationen an Vorläuferverbindungen zu Backprodukten mit niedrigeren Acrylamid-Gehalten (MATT-HÄUS *et al.*, 2003).

Bei der Weiterverarbeitung der Kartoffelprodukte oder Backwaren im Backofen, Fritteuse oder Pfanne in Industrie, Handwerk oder Haushalt sind die Temperaturen zu minimieren, soweit dies technologisch und sensorisch vertretbar ist. Das Erhitzen in einer möglichst wasserhaltigen Matrix verhindert ein zu starkes Ansteigen der Temperatur. Die Verwendung von Backpapier verhindert eine überhöhte Kontakttemperatur. Großvolumige Produkte besitzen tendenziell geringere Acrylamidgehalte als kleinvolumige, da die Acrylamidbildung in den hoch erhitzten Rand-

schichten stattfindet. Ein Zusatz von Flavonoiden zum Ausgangsmaterial von Kartoffelchips hat eine 50%ige Reduktion der Acrylamidkonzentration zur Folge (FERNANDEZ *et al.*, 2003), eine Zugabe von Rosmarin in Maiskeimöl beim Frittieren eine solche von ca. 25 % (BECALSKI *et al.*, 2003). Entschäumer für Frittierfette scheinen jedoch entgegen anfänglichen Hinweisen keine Rolle hinsichtlich der Acrylamidgehalte zu spielen (KREYENMEYER, 2003).

Das dynamische Minimierungskonzept

Es existieren also Möglichkeiten, die Acrylamidwerte zu reduzieren. Die Bestrebungen hierzu werden für den industriellen Bereich durch ein dynamisches Minimie-

rungskonzept bzw. die Einführung von Signalwerten unterstützt. Die Bundesanstalt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit erfasst hierfür in regelmäßigen Abständen alle Acrylamid-Untersuchungsergebnisse. Innerhalb einer Warengruppe werden die 10 % der am höchsten belasteten Lebensmittel ermittelt, der niedrigste Wert innerhalb dieser Teilgruppe ist der Signalwert. Die Hersteller der Lebensmittel aus diesen 10%-Gruppen werden aufgefordert, die Acrylamidgehalte der betreffenden Lebensmittel zu reduzieren. Im Gegensatz zu Grenzwerten haben Überschreitungen der Signalwerte keine rechtlichen Konsequenzen.

Literatur

Becalski, A, Lau, B P-Y, Lewis, D und Seaman, SW (2003): Acrylamide in foods: Occurrence, sources, and modeling. *J. Agric. Food Chem.* 51, 802 – 808.

Biedermann, M, Noti, A, Biedermann-Brem, S, Mozzetti, V und Grob, K (2002): Experiments on acrylamide formation and possibilities to decrease the potential of acrylamide formation in potatoes. *Mitt. Lebensm. Hyg.* 93, 668-687.

Fernandez, S, Kurppa, L und Hyvönen, L (2003): Content of acrylamide decreased in potato chips with addition of a proprietary flavonoid spice mix (Flavomare) in frying. *Innovations in Food Technology* 24 – 26.

Haase, NU, Matthäus, B, und Vosmann, K (2003): Minimierungsansätze zur Acrylamid-Bildung in pflanzlichen Lebensmitteln – aufgezeigt am Beispiel von Kartoffelchips. *Dtsch. Lebensm. Rdsch.* 99, 87 – 90.

Kreyenmeyer, F (2003): Vergleichender Frittierversuch mit und ohne Zusatz von Dimethylpolysiloxon (E900) auf den Acrylamidgehalt in Pommes Frites. Bericht Nr. 1517 des Deutschen Instituts für Lebensmitteltechnik e.V.

Matthäus, B und Haase, NU (2003): Acrylamid – Welche Möglichkeiten zur Minimierung im Lebensmittel gibt es? *Mühle + Mischfutter* 140, 142 – 144.

Mottram, DS, Wedzicha, BL und Dodson, AT (2002): Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature* 419, 448.

Murkovic, M, Draxl, S und Pfannhauser, W (2003): Bestimmung von Acrylamid in stärke-reichen Lebensmitteln. Bericht des Instituts für Lebensmittelchemie und -technologie, TU Graz

Schettgen, T, Weiss, T, Drexler, H und Angerer J (2003): A first approach to estimate the internal exposure to acrylamide in smoking and non-smoking adults from Germany. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 206, 9-14.

Schlatter, J (2002): Wie gefährlich ist Acrylamid? Informationsveranstaltung des BgVV am 29. August 2002. http://www.bgvv.de/cms/media.php/98/jschlatter_text.pdf

Stadler, RH, Blank, I, Varga, N, Robert, F, Hau, J, Guy, PA, Robert, M-C und Riediker, S (2002): Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature* 419, 449.

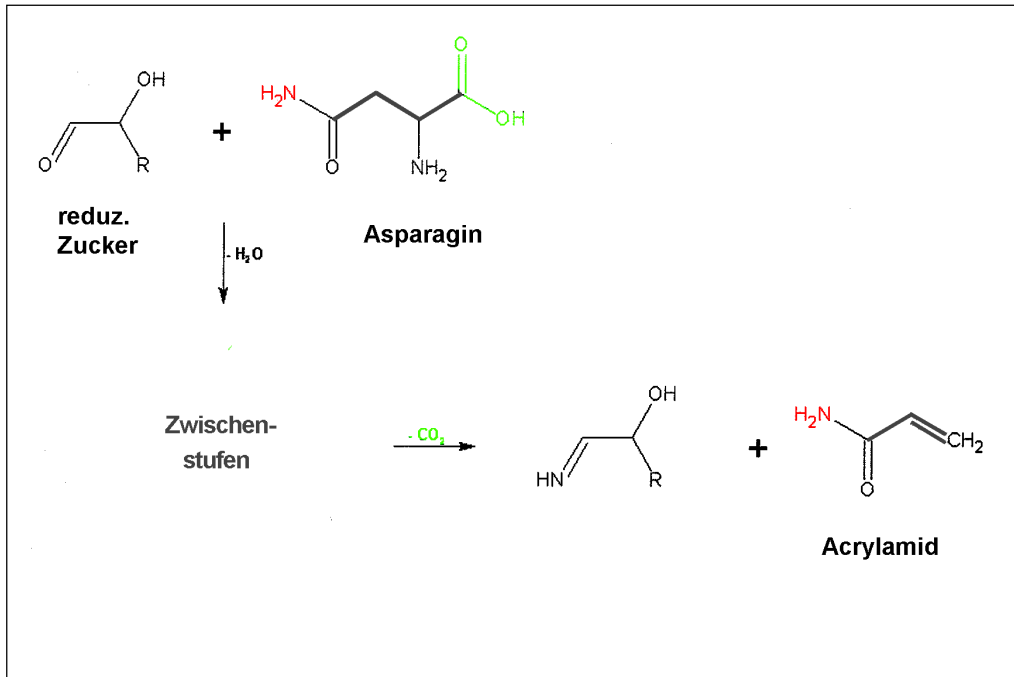


Abb. 1: Reaktionsgleichung zur Entstehung von Acrylamid (Hauptreaktion)

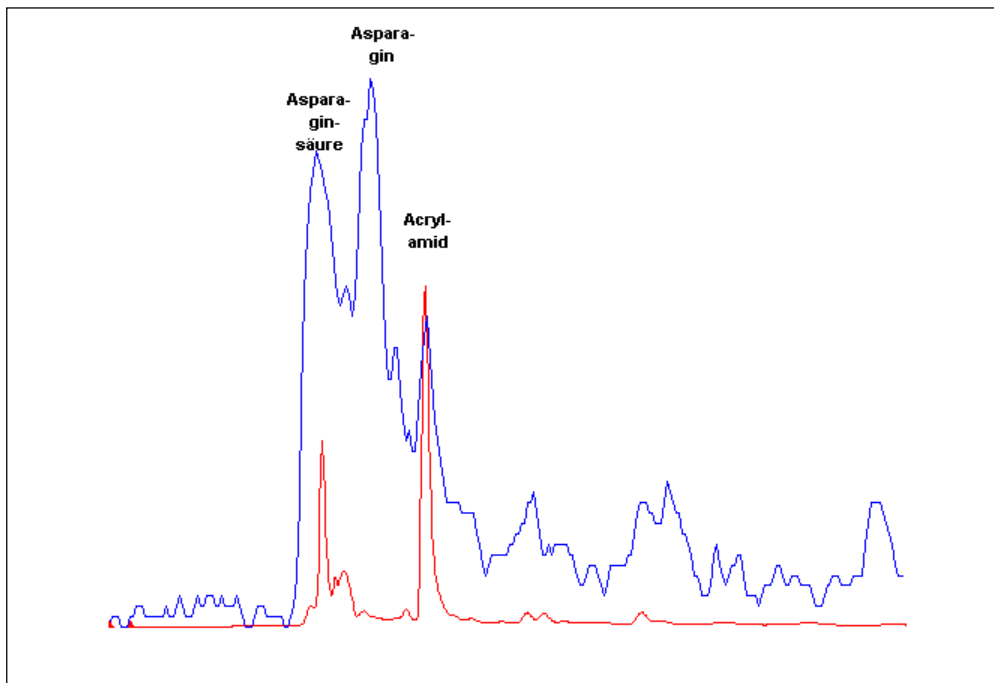


Abb. 2: HPLC-Chromatogramm der Produkte einer Modellreaktion zur Acrylamidentstehung (blau: Radioaktivitätsdetektor, rot: UV-Detektor)

