

# Minimierungsansätze zur Acrylamid-Bildung in pflanzlichen Lebensmitteln – aufgezeigt am Beispiel von Kartoffelchips<sup>#</sup>

N. U. Haase<sup>1</sup>, B. Matthäus<sup>2</sup> und K. Vosmann<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung, Institut für Getreide-, Kartoffel- und Stärketechnologie, Schützenberg 12, D-32756 Detmold

<sup>2</sup> Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung, Institut für Lipidforschung, Piusallee 68/76, D-48147 Münster

## Zusammenfassung

Die Acrylamid-Bildung bei der Herstellung von Kartoffelchips wurde hinsichtlich einer Einflussnahme durch Rohstoff (Sorte und Anbaustandort) und Herstellungsprozess untersucht.

Sowohl die Kartoffelsorte als auch der Anbauort zeigten einen deutlichen Einfluss. Die Abhängigkeit vom Anbaustandort differiert jedoch zwischen den beiden untersuchten Reifegruppierungen.

Durch partielle Entfernung der freien Zucker mittels Blanchieren oder Wässern konnte der Acrylamidgehalt um fast 60% gesenkt werden. Zwischen beiden Behandlungsverfahren gab es keinen Unterschied hinsichtlich der Reduzierung von Acrylamid. Der Gehalt an Glucose und Fructose konnte durch das Blanchieren stärker als der Saccharosegehalt gesenkt werden, während es beim Wässern umgekehrt war. Der Gesamtgehalt an reduzierenden Zuckern zeigte eine Korrelation zum Acrylamidgehalt im Endprodukt ( $r^2 = 0,64$ ). Dabei war die Korrelation für die Monosaccharide ausgeprägt (Glucose:  $r^2 = 0,60$ ; Fructose:  $r^2 = 0,56$ ), während der Gehalt des Disaccharids nicht mit dem Acrylamidgehalt korrelierte (Saccharose  $r^2 = 0,24$ ).

Des Weiteren war es allein durch Verminderung der Frittierertemperatur (von 185 auf 165 °C, bzw. von auf 190 auf 150 °C; unter Anpassung der Frittierzeit) möglich, den Acrylamidgehalt zu halbieren bzw. auf ein Drittel zu reduzieren.

## Summary

Acrylamide formation in potato crisps was investigated in relation to raw material (potato variety and field site) and production process.

Both, potato variety and field site had a noticeable influence upon acrylamide formation. Differences between field sites changed between early and late varieties.

A reduction of the sugar content by blanching or soaking decreased the acrylamide concentration by about 60%. No differences between blanching and soaking, respectively, could be observed. Blanching removed more glucose and fructose than sucrose, whereas the effect of soaking was vice versa. The total content of reducing sugars showed a good correlation with the acrylamide concentration in the fried product ( $r^2 = 0.64$ ). In detail, the correlation was pronounced for the monosaccharides (glucose:  $r^2 = 0.60$ ; fructose:  $r^2 = 0.56$ ), whereas the content of the disaccharide showed no correlation with the acrylamide concentration (sucrose  $r^2 = 0.24$ ).

Additionally, only by lowering the frying temperature (from 185 to 165 °C, and from 190 to 150 °C resp.; adaptation of frying time) it was possible to reduce the acrylamide formation to a half and to a third, respectively.

**Keywords:** Acrylamid, Kartoffelchips, Sorte, Verarbeitung / acrylamide, potato crisps, variety, processing

## Einleitung

Ende April 2002 meldete die schwedische Behörde für Lebensmittelsicherheit (The Swedish National Food Administration (NFA)) den Fund von Acrylamid in pflanzlichen Lebensmitteln, die gebraten, gebacken oder frittiert waren<sup>1</sup>. Die besondere Bedeutung der schwedischen Veröffentlichung beruhte auf der Einstufung von Acrylamid als „wahrscheinlich karzinogen für den Menschen“ (Gruppe 2A) durch die International Agency for Research on Cancer (IARC)<sup>2</sup>. Zwar zeigte sich bei epidemiologischen Studien für Acrylamid, dass das Auftreten von Krebserkrankungen in einer Versuchs- und einer Kontrollgruppe nicht unterschiedlich war<sup>3</sup>, doch lassen sich nach heutiger Datenlage noch keine endgültigen Aussagen über die durch Acrylamid hervorgerufene Gefährdung machen.

Acrylamid war bisher nur als Ausgangssubstanz für die Herstellung von Polyacrylamid bekannt, das vor allem bei der Herstellung von Kunststoffen für Verpackungsmaterialien und als Hilfsstoff bei der Aufbereitung von Trinkwasser eingesetzt wird<sup>4</sup>. In Lebensmitteln wird Acrylamid offenbar während der Zubereitung gebildet<sup>1</sup>. Bei der Analyse verschiedener Lebensmittel, die durch Frittieren, Rösten, Braten oder Backen verzehrfähig gemacht worden waren, konnten Acrylamidgehalte zwischen 100 und mehr als 2000 µg/kg gemessen werden<sup>5</sup>.

Inzwischen haben Wissenschaftler aus Großbritannien, der Schweiz und Deutschland entdeckt, dass Aminosäuren (insbesondere Asparagin) zusammen mit reduzierenden Zuckern innerhalb oder im Umfeld der Maillard-Reaktion für die Bildung von Acrylamid verantwortlich sind<sup>6–8</sup>. Damit sind vor allem hohe Temperaturen und eine niedrige Wasserverfügbarkeit im Lebensmittel ideale Voraussetzungen für eine Acrylamidbildung<sup>9</sup>.

Diese Erkenntnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass neben dem Herstellungs- oder Zubereitungsverfahren insbesondere auch der verwendete Rohstoff gravierende Auswirkungen auf den Acrylamidgehalt der Lebensmittel haben kann. In den Blickpunkt des Interesses ist dabei die Kartoffel-

<sup>#</sup> Veröffentlichung Nr. 7444 der Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung in Detmold und Münster.

fel gerückt, da vor allem in Kartoffelerzeugnissen wie Kartoffelchips sehr hohe Gehalte an Acrylamid gefunden wurden.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, an Hand einiger Beispiele den Einfluss der Sorte und des Anbauortes auf den Acrylamidgehalt bei der Herstellung von Kartoffelchips zu zeigen. Auch sollten grundsätzliche Möglichkeiten der Einflussnahme auf den Acrylamidgehalt durch Änderungen im Herstellungsprozess aufgezeigt werden.

## Material und Methode

### Material

Verarbeitungskartoffeln der späten Reifegruppe (Sorte *Panda*<sup>\*)</sup> und *Saturna*<sup>\*)</sup>) wurden nach der Ernte (2001) für 8 Monate bei +8 °C und einer rel. Luftfeuchte von 95 % eingelagert. Eine Keimung wurde durch Begasung mit Chlorpropham ((Isopropyl-N-(3-chlorophenyl)-Carbamat (CIPC)) unterdrückt. Von der Ernte 2002 wurden 6 Sorten (*Tomensa*<sup>\*)</sup>, *Karlens*<sup>\*)</sup>, *Sirius*<sup>\*)</sup>, *Sempra*<sup>\*)</sup>, *Saturna*<sup>\*)</sup>, *Panda*<sup>\*)</sup>) von 3 Anbauorten (Wegberg<sup>\*)</sup>, Hassloch<sup>\*)</sup>, Hankensbüttel<sup>\*)</sup>) direkt nach der Ernte für die Untersuchungen verwendet. Ausgehend von repräsentativen Ernteproben wurden Kartoffelchips im semitechnischen Maßstab in einer kontinuierlich arbeitenden Frittieranlage in dünne Scheiben geschnitten (1,2 mm Dicke) und 3 min bei 170 °C in Erdnussöl frittiert.

Neben der standardmäßigen Herstellung wurden Variationen der Aufbereitung durch Einbindung eines Waschschrittes (Auslaugung niedermolekularer Inhaltsstoffe) und der Frittierzeit (unter jeweiliger Anpassung der Frittierzeit) getestet (Einzelheiten dazu in Verbindung mit den Ergebnissen).

### Methoden

Im Rohstoff wurde nach grober Zerkleinerung und Homogenisierung eines repräsentativen Aliquots der Wassergehalt als Summe an flüchtigen Stoffen bei 105 °C bestimmt<sup>10)</sup>.

Zur Bestimmung des Zuckergehaltes wurde direkt vor der Fritteuse eine repräsentative Probe gezogen, in einem Aliquot der Trockenmassegehalt bestimmt<sup>10)</sup>, sowie ein weiteres Aliquot lyophilisiert und dann nach Restfeuchtebestimmung (Masseverlust bei 105 °C im Trockenschrank) der Gehalt an Glucose, Fructose und Saccharose ermittelt<sup>11)</sup>.

Für die Acrylamid-Bestimmung wurden etwa 10 g der zu untersuchenden Probe mit Hilfe einer Labormühle zerkleinert

und anschließend 4,00 g in ein Zentrifugengefäß eingewogen. Nach Zusatz von 50 ml Wasser und 50 µl deuteriertem Acrylamid-Standard wurde die Probe 30 min bei 60 °C im Ultraschallbad extrahiert und anschließend bei 5000 U/min zentrifugiert. Der Überstand wurde abfiltriert, die filtrierte Lösung mit 30 ml Petrolether entfettet und die entfettete wässrige Lösung mit jeweils 5 ml Carrez I und II geklärt. Zur Abtrennung des Niederschlages wurde wiederum zentrifugiert, anschließend die wässrige klare Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und dann dreimal mit je 30 ml Ethylacetat ausgeschüttelt. Zur Abtrennung von Wasser wurden die organischen Phasen durch einen wasserabweisenden Filter filtriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden bis auf 0,5 ml eingengt und dann für die GC Untersuchung eingesetzt.

Die GC/MS-Analytik wurde mittels Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) mit einem *Hewlett Packard* Gerät Modell 5890 Series II/5989 A durchgeführt, wobei zum Nachweis von Acrylamid und D<sub>3</sub>-Acrylamid die SIM-Technik (Selected Ion Monitoring) eingesetzt wurde. Zur Identifizierung dienten die Ionen mit den Massen (*m/z*) 74, 71, 58 und 55, wobei zur Quantifizierung die Ionen mit den Massen 74 und 71 benutzt wurden. Die Trennung erfolgte an einer DB-23 Kapillarsäule (*J&W Scientific*) (Länge 60 m, Innendurchmesser 0,25 mm und 0,25 µm Filmdicke). Als Trägergas diente Helium mit einer Flussrate von 0,9 ml/min bei konstantem Fluss.

Die Säulentemperatur war zunächst isotherm 2 min bei 80 °C und wurde dann mit 10 °C/min auf 220 °C erhöht. Die Endtemperatur wurde noch für 1 min gehalten. Weitere MS-Bedingungen waren: Split/Splitless Injektor (Splitless, Temperatur 240 °C), Interfacetemperatur 250 °C und Ionenquellentemperatur 200 °C.

Für die statistische Auswertung der Analysendaten wurde das Softwarepaket STATISTICA (Version 5.1) der Firma *StatSoft Inc.*, Tulsa, OK, USA (1996) eingesetzt.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Kartoffelknolle als vegetatives Pflanzenorgan unterliegt sehr stark den jeweils herrschenden Umwelteinflüssen. Durch entsprechende Maßnahmen (u. a. Nährstoffzufuhr, Regelung der Wasserverfügbarkeit) kann auf die Inhaltsstoffzusammensetzung zum Zeitpunkt der Ernte erheblicher Einfluss genommen werden<sup>12-14)</sup>. Der Anbauort mit seiner spezifischen Bodenstruktur und seinem Mikroklima zeigt in Verbindung mit dem jeweiligen Genotyp (Sorte) ebenfalls Wirkung<sup>15)</sup>. Diese beiden letzteren Aspekte wurden hinsichtlich einer Acrylamidbildung untersucht (Tab. 1).

Es wirkten sich danach sowohl die Kartoffelsorte als auch der Anbauort deutlich auf den Acrylamidgehalt aus. Anbauort 2 führte bei den Sorten der frühen und sehr frühen Reifegruppe zu deutlich höheren Acrylamidgehalten, während bei den mittelfrühen bis späten Sorten Anbauort 1

<sup>\*)</sup> Wenn an dieser Stelle Sortennamen und Anbauorte genannt werden, so dient dieses der verständlicheren Darstellung der Ergebnisse. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass zahlreiche Einflussgrößen gänzlich andere Ergebnisse bedingen können.

Tab. 1 Acrylamidgehalte ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) in Kartoffelchips von 6 Sorten, die an jeweils 3 Orten angebaut worden waren (Vegetation 2002)

Anbauort / Sorte	Sehr frühe und frühe Reifegruppe			Mittelfrühe bis späte Reifegruppe		
	Tomensa	Karlens	Sirius	Sempra	Saturna	Panda
Wegberg (Ort 1)	525	1168	588	554	590	549
Hassloch (Ort 2)	1200	2135	759	373	513	348
Hankensbüttel (Ort 3)	582	946	314	197	568	323

Tab. 2 Acrylamidgehalte in Kartoffelchips ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) nach Blanchieren bzw. Wässern der Kartoffeln (Knollen der Sorten Panda und Saturna aus dem Aufwuchs 2001, Knollen der Sorte Tomensa aus dem Aufwuchs 2002)

	Blanchieren (82 °C; 2,5 min)		Wässern (50 °C; 15 min)	
	ohne	mit	ohne	mit
Panda	998	351	n.b.	n.b.
Saturna	690	253	n.b.	n.b.
Tomensa	n.b.	n.b.	692	214

n.b.: nicht bestimmt

Tab. 3 Zuckergehalt (Glucose, Fructose, Saccharose) in den Auslaugungsversuchen zur Chipsherstellung

Sorte	Behandlung	Glucose	Fructose	Saccharose
		[mg/100 g Frischmasse]		
Panda	keine	27	25	169
	Blanchieren	8	8	89
Saturna	keine	26	18	148
	Blanchieren	4	5	82
Tomensa	keine	17	6	208
	Wässern	8	3	60

die höchsten Werte aufwies. Der Abstand der beiden anderen Anbauorte fiel bei den drei untersuchten Sorten unterschiedlich aus. Die Ergebnisse sind auf den ersten Blick hin nicht auf unterschiedliche Anbaupraktiken bzw. auf eine

verfrühte Ernte zurückzuführen. Weitere Untersuchungen sind deshalb erforderlich.

Im Hinblick auf technologische Maßnahmen im Rahmen des Herstellungsprozesses wurde untersucht, ob durch eine teilweise Entfernung der freien Zucker aus den in Scheiben geschnittenen Kartoffeln die Bildung von Acrylamid reduziert werden kann. Dazu wurden Kartoffelscheiben in einem ersten Versuch bei 82 °C blanchiert (gelagerte Kartoffeln) und in einem zweiten Versuch bei 50 °C gewässert (erntefrische Kartoffeln). Nach dem Frittieren wurde der Acrylamidgehalt bestimmt (Tabelle 2).

Der jeweilige Rückgang im Acrylamidgehalt betrug fast 60 %. Unterschiede zwischen den Behandlungen (Blanchieren oder Wässern) konnten nicht beobachtet werden. Entsprechend den Hinweisen auf eine Beteiligung der Zucker bei der Acrylamidbildung<sup>6,7,16</sup> wurde in den unfrittierten Kartoffelscheiben der Zuckergehalt bestimmt (Probenahme direkt vor der Fritteuse; Tabelle 3).

Die Reduzierung des Zuckergehaltes war in allen Fällen erheblich. Jedoch bestanden Unterschiede. Das Blanchieren reduzierte bei beiden Kartoffelsorten den Glucose- und Fructosegehalt stärker als den Saccharosegehalt, während es sich beim Wässern mit warmem Wasser genau umgekehrt verhielt.

Da der Zuckergehalt offensichtlich Einfluss auf die Acrylamidbildung nimmt, wurde ein entsprechender Zusammenhang der einzelnen Zucker in sämtlichen Untersuchungsproben berechnet (Abbildung 1).

Glucose zeigte mit einem Bestimmtheitsmaß von  $r^2 = 0,60$  eine größere Korrelation zum Acrylamidgehalt als Fructose auf ( $r^2 = 0,56$ ). Im Hinblick auf die Summe der reduzierenden Zucker (Glucose und Fructose) war die Korrelation sogar noch ausgeprägter ( $r^2 = 0,64$ ). Der Saccharosegehalt korrelierte hingegen nicht mit dem Acrylamidgehalt ( $r^2 = 0,24$ ).

Abweichend von der vorliegenden Untersuchung war bei einer Modellreaktion von *Biedermann et al.*<sup>16</sup>) (Zugabe von Glucose bzw. Fructose zu getrockneten Kartoffeln mit anschließender Erhitzung auf 150 °C über 30 min) Fructose viel stärker als Glucose eine Schlüsselkomponente in der Acrylamidbildung.

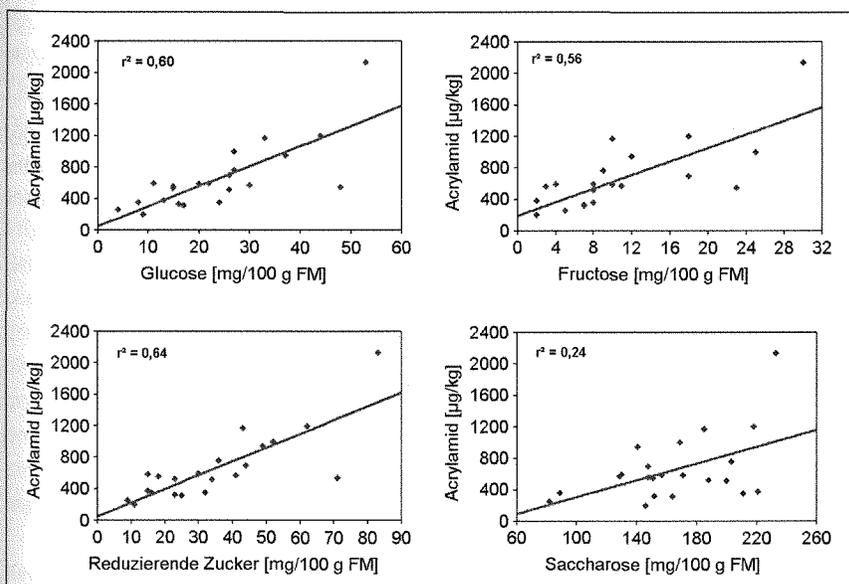
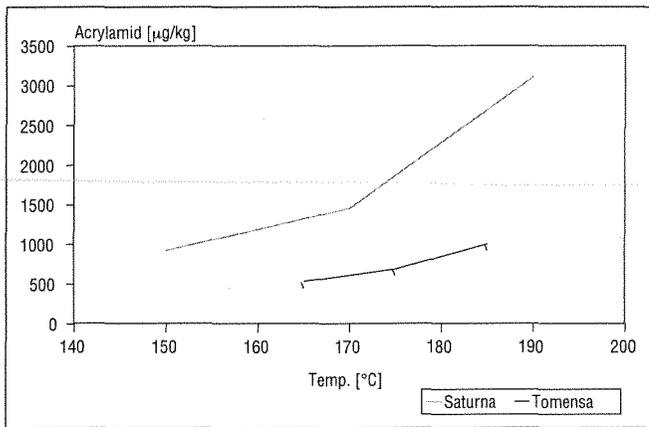


Abb. 1 Regressionen zwischen Acrylamidgehalt und den Zuckern Glucose, Fructose, Summe der reduzierenden Zucker und Saccharose (jeweils  $n = 22$ )



**Abb. 2** Einfluss der Frittiertemperatur auf den Acrylamidgehalt, untersucht bei den Sorten Saturna und Tomensa.

Die Auswirkungen einer unterschiedlichen Frittiertemperatur auf den Acrylamidgehalt wurden sowohl mit gelagerten als auch mit frisch geernteten Kartoffeln untersucht (Abbildung 2).

Da in beiden Fällen mit steigender Frittiertemperatur ein deutlicher Anstieg der Acrylamidkonzentration erfolgte (unter Beachtung der jeweiligen Sorte und der Lagerungszeit), müssen offensichtlich weitere Kriterien in Verbindung mit der Acrylamidbildung diskutiert werden. Denn neben der Konzentration relevanter Inhaltsstoffe (reduzierende Zucker und Aminosäuren) sind nach den vorliegenden Ergebnissen auch die jeweilige Temperatur und Einwirkungszeit von Bedeutung. Dieses wurde in einem Modellversuch bereits gezeigt<sup>6)</sup>, aber auch die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es unter Beachtung dieser Gesetzmäßigkeiten möglich ist, durch Veränderung der Temperaturbelastung die Acrylamidbildung zu reduzieren. Nach den Ergebnissen unserer Versuche empfiehlt sich eine Temperaturabsenkung, wobei aufgrund eines Wechselspieles zwischen Verdunstungskälte und Wärmezufuhr Rohstoff- und Produkt-spezifische Werte beachtet werden müssen.

Mit dem Ziel einer reduzierten Acrylamidbildung müssen damit neben einer verbesserten Rohstoffauswahl auch langjährig optimierte Herstellungs- und Zubereitungsverfahren verändert werden. Die Qualitätsergebnisse für die hergestellten Kartoffelchips (Ergebnisse nicht gezeigt) weisen jedoch darauf hin, dass zumindest teilweise Qualitätsveränderungen auftreten können. Diese Beobachtung

wurde insbesondere bei deutlichen Änderungen der Prozesstechnik getätigt.

## Literatur

- 1) National Food Administration Sweden: <http://www.slv.se/engdefault.asp> (07/2002).
- 2) IARC (International Agency for Research on Cancer): Acrylamide. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans **60**, 389 (1994).
- 3) Hagmar, L., M. Törnqvist, C. Nordander, I. Rosen, M. Bruze, A. Kautiainen, A. L. Magnusson, B. Malmberg, P. Aprea, F. Granath and A. Axmon: Health effects of occupational exposure to acrylamide using hemoglobin adducts as biomarkers of internal dose. *Scand J Work. Environ Health* **27**, 219–226 (2001).
- 4) Albe, J. and M. Regitz. *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1990.
- 5) Tareke, E., P. Rydberg, P. Karlsson, S. Eriksson and M. Törnqvist: Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 4998–5006 (2002).
- 6) Mottram, D. S., B. L. Wedzicha and A. T. Dodson: Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature* **419**, 448–449 (2002).
- 7) Stadler, R. H., I. Blank, N. Varga, F. Robert, J. Hau, P. A. Guy, M.-C. Robert and S. Riediker: Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature* **419**, 449–450 (2002).
- 8) Weishaar, R. and B. Gutsche: Formation of acrylamide in heated potato products – model experiments pointing to asparagine as precursor. *Dtsch. Lebensm. Rdsch.* **98**, 397–400 (2002).
- 9) Biedermann, M., S. Biedermann-Brem, A. Noti and K. Grob: Methods for determining the potential of acrylamide formation and its elimination in raw materials for food preparation, such as potatoes. *Mitt. Lebensm. Hygiene* **53**, (2002) (im Druck).
- 10) Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren (ASU): L 06.00-3 ASU § 35 LMBG (Bestimmung der Trockenmasse in Fleisch und Fleischerzeugnissen), 09.1980.
- 11) Roche Diagnostics GmbH: Product guideline. Mannheim, Germany (1997).
- 12) Burton, W. G.: *The Potato*. 3<sup>rd</sup> Ed. Longman Scientific & Technical, Burnt Mill, Harlow, Essex, UK. p 742 (1989).
- 13) Pawelzik, E. und E. Delgado: Wirkung von Trockenstress auf die Verfärbungsneigung von Kartoffelknollen. *Kartoffelbau* **50**, 358–360 (1999)
- 14) Hippe, J.: HPLC-analysis of the concentrations of free asparagine and glutamine in potato tubers grown with varying amounts of nitrogen. *Potato Res.* **31**, 535–540 (1988)
- 15) Haase, N. U. and L. Weber: Variability of sugar content in potato varieties suitable for processing. *Journal of Food, Agriculture and Environment (JFAE)* **1**, (2003) (im Druck).
- 16) Biedermann, M., A. Noti, S. Biedermann-Brem, V. Mozzetti und K. Grob: Experiments on acrylamide formation and possibilities to decrease the potential of acrylamide formation in potatoes. *Mitt. Lebensm. Hygiene* **53** (2002) (im Druck).