

SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ

XLI. Symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin

23. – 25. 5. 2011

Skalský Dvůr



Ed. Cejpek K., Doležal M., Špicner J.
Ústav chemie a analýzy potravin, VŠCHT v Praze
Výzkumný ústav potravinářský Praha, v.v.i.
Praha 2011

ISSN 1802-1433

PŘESTUP PROCESNÍCH KONTAMINANTŮ AKRYLAMIDU A FURANU Z KÁVY A KÁVOVÝCH NÁHRAŽEK DO NÁLEVU

Hradecký J., Bartáčková V., Přinosilová Š., Riddellová K., Čajka T., Bělková B., Hajšlová J.
Ústav chemie a analýzy potravin, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Úvod

Akrylamid a furan jsou procesní kontaminanty vznikající v potravinách za zvýšené teploty v průběhu výroby a/nebo jejich přípravě, nejčastěji při procesech jako je pečení, smažení a pražení. Jelikož akrylamid je klasifikován Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer, IARC) jako možný (skupina 2A) a furan jako potenciální (skupina 2B) karcinogen pro člověka, monitoring jejich výskytu v potravinách je důležitou součástí snahy o zajištění větší bezpečnosti potravin.

Zatímco nejvyšší nálezy akrylamidu se objevují nejen v kávových náhražkách a kávě, ale také ve smažených produktech z brambor a pekařských produktech, nejvyšší hladiny furanu byly reportovány hlavně v mleté pražené kávě, kávových bobech a instantní kávě. V případě průměrného dospělého konzumenta přispívá pití kávy výrazně k celkovému příjmu výše uvedených kontaminantů.

V rámci prezentované studie bylo provedeno vyšetření 25 vzorků pražené mleté kávy, instantní kávy a kávových náhražek, zakoupených v maloobchodní síti v České republice. Analýzy byly prováděny jednak v suché matici a jednak v nálevu, tak aby byl co nejpřesněji vystihnuta příjem těchto kontaminantů konzumentem. Pro analýzy hladin furanu byla použita technika mikroextrakce tuhou fází spojená s plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí (SPME-GC/MS) zatímco pro analýzu hladin akrylamidu byla použita technika vysokoúčinné kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní detekcí (HPLC/MS-MS). Pro kvantifikaci bylo použito techniky izotopového zředování s $^{13}\text{C}_3$ -akrylamidem jako vnitřním standardem.

Materiály a metody

Příprava vzorků

Bylo analyzováno celkem 25 vzorků (10 vzorků mleté pražené a 10 vzorků instantní kávy a 5 vzorků kávových náhražek) zakoupených v maloobchodní síti v České republice. Pro lepší popis vystavení konzumentů procesním kontaminantům obsažených v nápojích z kávy a kávovin byly vzorky analyzovány nejen jako suché ale i ve formě nálevů, jelikož při jejich přípravě může docházet k nekompletnímu přestupu ze suchého materiálu a k odpaření určitého množství kontaminantů, zejména těkavého furanu.

Nálevy pražené mleté kávy byly připraveny podle normy ISO 6668:1991 (7 g suchého vzorku se zalije 100 ml vroucí vody) v 200 ml kádince. Nápoj byl zamíchán ihned po zalití a po 2,5 minutách stání. Vzorek nápoje byl odebrán 5 minut od zalití a skladován v uzavřené lahvičce bez vzduchového prostoru při 4 °C v lednici do okamžiku analýzy.

Nápoje vzniklé přípravou instantní kávy a kávovin byly zpracovány a skladovány stejným způsobem, přičemž navážka instantní kávy byla 1,7 g do 150 ml a podle návodu uvedeného výrobcem v případě kávovinových náhražek

Stanovení akrylamidu

Extrakce akrylamidu ze vzorků byla založena na metodě QuEChERS, při které je k primárnímu vodnému extraktu přidán acetonitril a následně je podpořeno rozdělení fází přidáním solí (MgSO_4 a NaCl). Většina koextraktů přešlých do organické fáze spolu s akrylamidem je odstraněna pomocí disperzní SPE (solid phase extraction) za použití MgSO_4 a bazického Al_2O_3 . Technika izotopového zředování využívající $^{13}\text{C}_3$ -akrylamid jako vnitřní standard slouží ke kompenzaci potenciálních ztrát a/nebo korekci matričního efektu při chromatografii.

HPLC-MS/MS měření bylo realizováno s použitím separačního modulu Alliance 2695 (Waters, USA) spojeného s hmotnostním spektrometrem Quattro Premier XE (Micromass, UK). Chromatografické separace probíhala na koloně Atlantis T3 column (3 mm × 150 mm × 3 μm)

s mobilní fází acetonitril:voda (3:97, v/v) v isokratickém režimu. Hmotnostní spektrometr vybavený ESI (electrospray ionization) rozhraním pracoval v modu pozitivní ionizace. Odhadnuté limity detekce a kvantifikace byly $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ a $30 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Stanovení furanu

Pro stanovení furanu bylo od každého vzorku naváženo 0,2 g do skleněných 10 ml vialek pro SPME analýzu, do kterých byly ještě před uzavřením PTFE/silikonovými magnetickými víčky přidány 2 ml na 4 °C vychlazeného nasyceného roztoku NaCl. V případě analýz vzorků připravených nápojů, uchovávaných od okamžiku odběru v lednici při 4 °C, byly k 1 g NaCl naváženému do 10 ml vialky přidány 2 ml vzorku nápoje. Před instrumentální analýzou byly takto připravené vialky uchovávány při 4 °C.

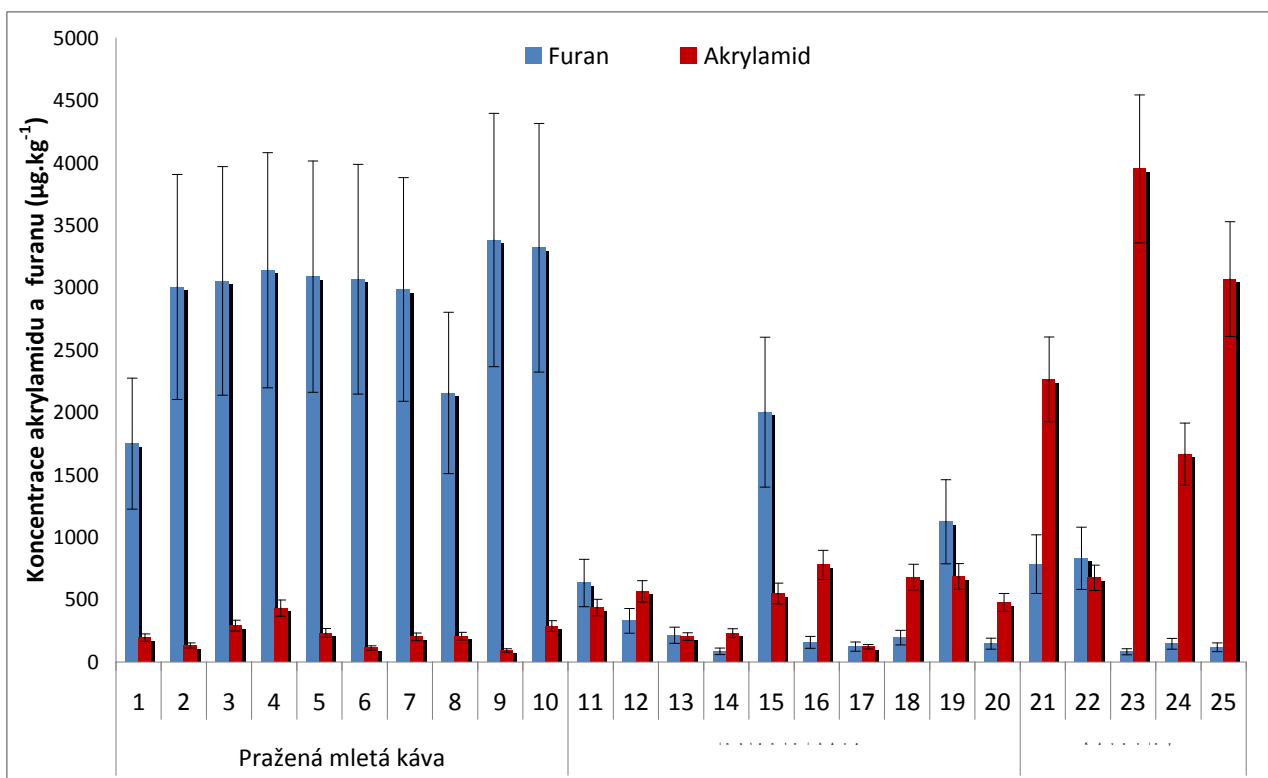
Stanovení furanu probíhalo s využitím plynového chromatografu Trace GC 2000 (Thermo Quest, USA), vybaveného dávkovačem vzorku Combi Pal (CTC Analytics, USA) a hmotnostním detektorem typu iontová past POLARIS Q (Finnigan, USA). SPME vlákno se směsnou fází polydimethylsiloxan/carboxen/divinylbenzen (PDMS/CX/DVB 50/30 μm) a kapilární GC kolona VOCOLTM (60 m x 0.32 mm i.d., 3,0 μm) (Supelco, USA) byly použity pro extrakci a separaci. Helium bylo použito jako mobilní fáze o průtoku 1 ml/min. PTV injektor pracoval v modu splitless za teploty 220 °C, transferline 220 °C a iontový zdroj za teploty 200 °C. Teplotní program pece GC byl následující: 45°C po dobu 1 min; gradientem 5 °C/min do 100 °C; gradientem 60 °C/min do 220 °C (zadrž 11 min). Celková doba separace byla 25 min.

Výsledky a diskuse

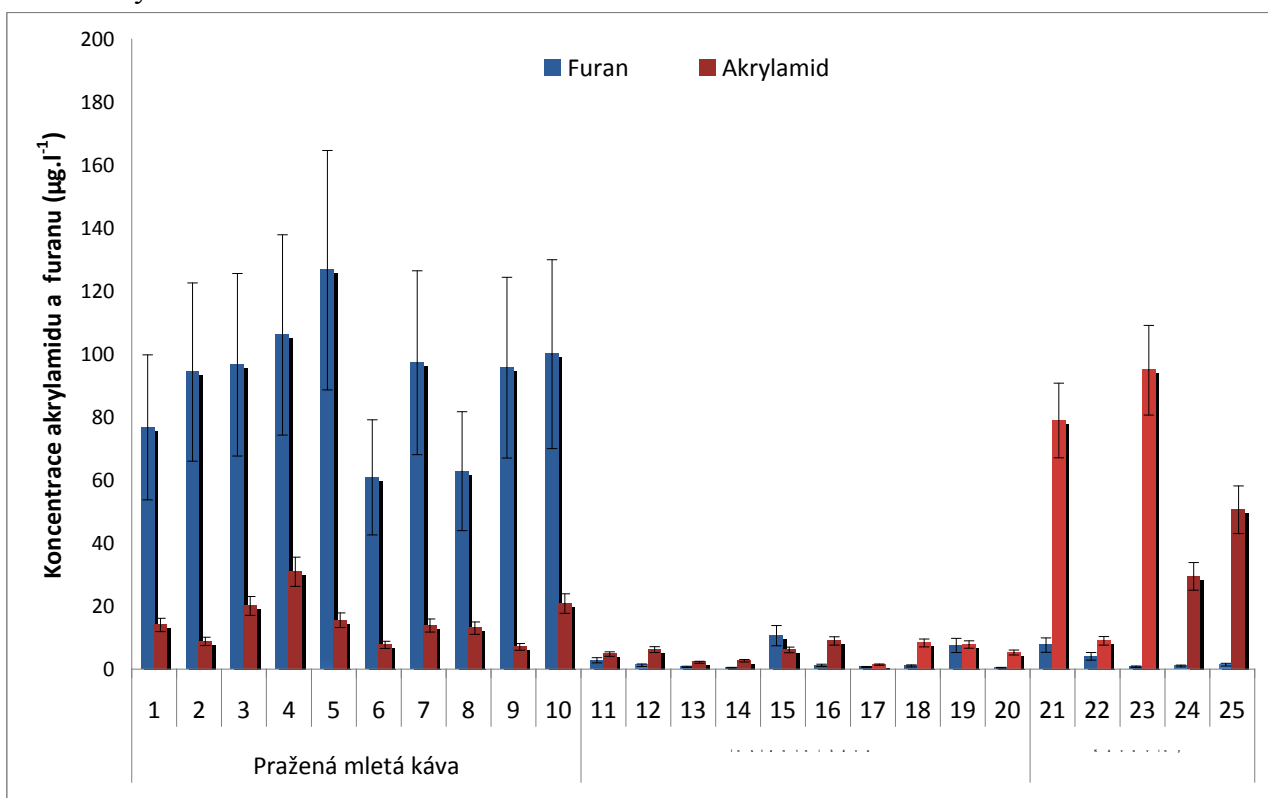
Cílem studie bylo zjistit míru přestupu procesních kontaminantů akrylamidu a furanu ze suché suroviny do nálevu. Zjištěné hladiny akrylamidu se pohybovaly od 93 do $3953 \mu\text{g.kg}^{-1}$, přičemž nejvyšší nálezy se vykytovaly v kávovinových náhražkách, zatímco nejnižší v mleté pražené kávě. Hladiny furanu se pohybovaly od 82 do $3383 \mu\text{g.kg}^{-1}$, přičemž rozložení extrémních hodnot bylo napříč komoditami obrácené oproti výskytu akrylamidu.

Odlišnosti v nálezech obou procesních kontaminantů ve vzorcích jsou způsobeny různou technologií výroby studovaných komodit a výběrem výchozích surovin. Rozdílný rozsah přestupu akrylamidu a furanu ze suché komodity do nálevu, který byl v naší studii pozorován, je spíše než odlišnostmi komodit způsoben fyzikálními vlastnostmi akrylamidu a furanu, zejména rozpustností ve vodě a těkavostí. Zatímco akrylamid přechází ze všech zkoumaných surovin do nápoje téměř ze 100 %, hladiny těkavého a ve vodě méně rozpustného furanu dosahovaly v nálevech všech tří komodit v průměru 45 %. Nálezy furanu v nálevech turecké kávy stojících po dobu jedné hodiny navíc dále klesaly až na 70 % množství původně přítomného 5 minut po zalití. Tento trend může být způsoben jednak těkáním furanu, případně také jeho zpětnou sorpcí na přítomnou sedlinu. Nálezy akrylamidu se v průběhu hodinového stání výrazně neměnily.

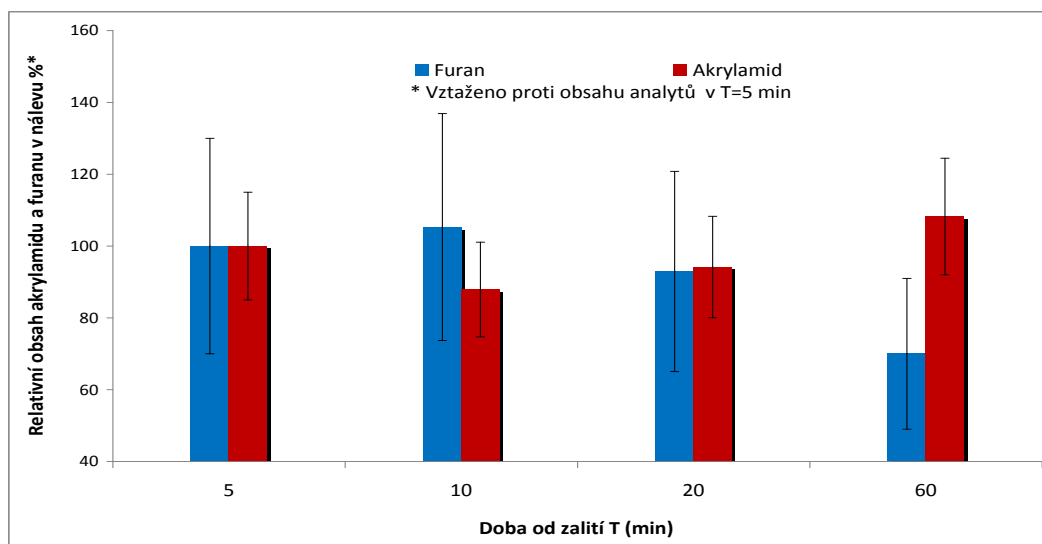
Získané výsledky jsou vidět na *Obrázcích 1 – 3*.



Obrázek 1 Nálezy akrylamidu a furanu ve vzorcích mleté pražené kávy, instantní kávy a kávovinových náhražek



Obrázek 2 Nálezy akrylamidu a furanu v nálevech připravených ze vzorků mleté pražené kávy, instantní kávy a kávovinových náhražek



Obrázek 3 Změny obsahu akrylamidu a furanu v průběhu stání turecké kávy

Závěr

Výsledky naší studie poskytují podklady pro odhad expozice akrylamidu a furanu v České republice prostřednictvím pití nápojů z kávy nebo kávovinových náhražek.

Nejvyšší nálezy akrylamidu byly zjištěny v kávovinových náhražkách, zatímco v případě furanu se jako nejvíce kontaminovaná ukázala pražená mletá káva. V další části studie jsme porovnávali obsah akrylamidu a furanu v připravených nápojích. Výsledky ukazují, že téměř všude akrylamid ze všech tří testovaných komodit přejde do nápoje, zatímco nálezy furanu v nálevech byly přibližně poloviční v porovnání s maximálním možným množstvím. Hladina furanu v průběhu stání turecké kávy poklesla za hodinu o čtvrtinu, zatímco hladina akrylamidu zůstávala v průběhu stání poměrně neměnná.

Při rychlé konzumaci (do 30 min) standardně připraveného nápoje činí průměrný příjem akrylamidu a furanu 15 a 92 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ v případě turecké kávy, 5 a 3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ v případě kávy instantní. V případě kávovinových náhražek jsou množství procesních kontaminantů velmi variabilní.

Acknowledgement

Tato studie byla provedena v rámci řešení projektů financovaných Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky: (i) projekt MSM 6046137305; (ii) NPV II. projekt 2B06168 (vývoj analytické metody); (iii) specifický vysokoškolský výzkum (MSMT No. 21/2011).

Literatura

- 1) IARC. Acrylamide. TA: IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans PG **1994**; 60.
- 2) Stadler, R. H., Blank, I., Varga, N., Robert, F., Hau, J., Guy, P. A., Robert, M. C., Riediker, S.: Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature*, 419, **2002**, p. 449-450.
- 4) Goldmann, T., Périsset, A., Scanlan, F., Stadler R. H.: Rapid determination of furan in heated foodstuffs by isotope dilution solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS), *The Analyst*, **2005** p. 878-883.
- 5) European Food Safety Authority, Results on acrylamide levels in food from monitoring year 2008. *EFSA Journal* **2010**, 8(5):1599
- 6) European Food Safety Authority, Update of results on the monitoring of furan levels in food. *EFSA Journal* **2010**, 8(7):1702