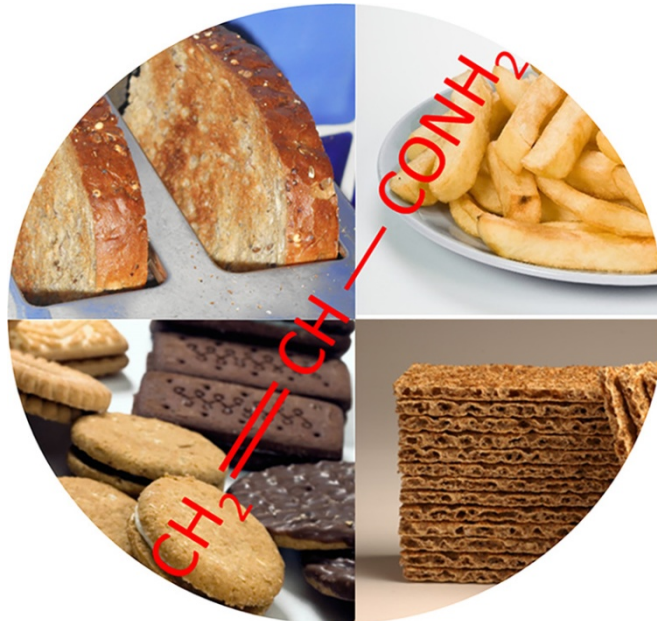




ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ & ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ

Πτυχιακή Εργασία

«Το ακρυλαμίδιο στα τρόφιμα»



Κυριακή Βαμβάκη, Μαρία Νομικού

ΑΜ:2022, 2088

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Σπυριδάκη Ασπασία (επιβλέπουσα)

Σφακιανάκη Ειρήνη

Τσαγκαράκης Κωνσταντίνος

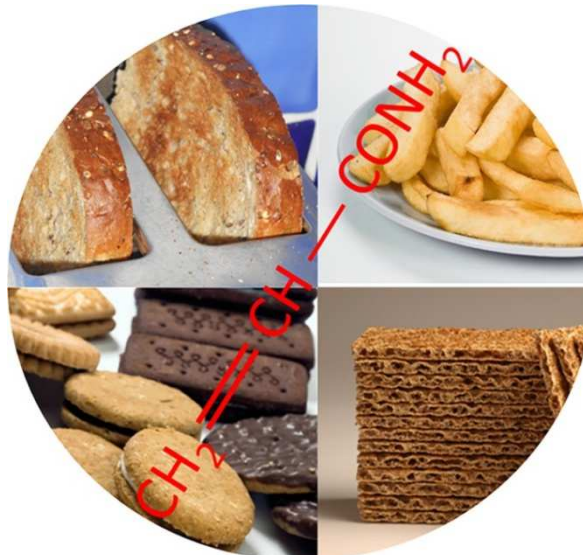
ΣΗΤΕΙΑ, «Μάιος» «2022»



HELLENIC MEDITERRANEAN UNIVERSITY
SCHOOL OF HEALTH SCIENCES
DEPARTMENT OF NUTRITION & DIETETICS SCIENCES

THESIS
for the Undergraduate Degree

«Acrylamide in foods»



Kyriaki Vamvaki, Maria Nomikou

YD:2022, 2088

Three-member Examination Committee

Spyridaki Aspasia (supervisor)

Sfakianaki Eirini

Tsagarakis Kwnstantinos

SITIA «May» «2022»

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν. 1599/1986 και τα άρθρα 2,4,6 παρ. 3 του Ν. 1256/1982, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον.

Αποδέχομαι ότι η Βιβλιοθήκη μπορεί, χωρίς να αλλάξει το περιεχόμενο της εργασίας μου, να τη διαθέσει σε ηλεκτρονική μορφή μέσα από την ψηφιακή Βιβλιοθήκη της, να την αντιγράψει σε οποιοδήποτε μέσο ή/και σε οποιοδήποτε μορφότυπο, καθώς και να κρατά περισσότερα από ένα αντίγραφα για λόγους συντήρησης και ασφάλειας.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τις οικογενειες μας που μας στηρίζουν και στέκονται πάντα δίπλα μας, καθώς επίσης και ένα ακόμη πολύ σημαντικό άτομο που έπαιξε σημαντικό ρόλο στην συγγραφή αυτής της πτυχιακής, την Κυρία Ασπασία Σπυριδάκη. Σας ευχαριστούμε για όλη την υποστήριξη, την κατανόηση καθώς επίσης και την πολύτιμη βοήθεια που μας προσφέρατε.

Περίληψη

Το ακρυλαμίδιο είναι μια μη πτητική, υδατοδιαλυτή, κρυσταλλική ένωση η οποία βρίσκεται κυρίως στις επεξεργασμένες τροφές και κυρίως στις τροφές που είναι πλούσιες σε υδατάνθρακες. Συνεπώς, το ακρυλαμίδιο απαντάται συχνότερα σε πατάτες, κυρίως τηγανιτές πατάτες και πατατάκια chips, ψημένο ψωμί, μπισκότα, καφές κλπ. Η ημερήσια πρόσληψη ακρυλαμιδίου κυμαίνεται από 0.3 έως 0.8 μg ανά κιλό σωματικού βάρους, αλλά η κατανάλωση επεξεργασμένων τροφών αυξάνει κατά πολύ τη συγκέντρωσή του στο ανθρώπινο σώμα.

Ο κυριότερος μηχανισμός παραγωγής ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα, είναι μέσω της αντίδρασης Maillard. Η αντίδραση Maillard είναι μια αντίδραση μη ενζυμικής αμαύρωσης μεταξύ αμινοξέων και αναγόντων σακχάρων (κυρίως γλυκόζη και φρουκτόζη), που λαμβάνει χώρα κατά το τηγάνισμα, ψήσιμο ή καβούρντισμα και προσδίδει στο τρόφιμο χαρακτηριστικό χρώμα (ροδοκοκκίνισμα) και ιδιαίτερη γεύση και άρωμα.

Σκοπός της πτυχιακής αυτής εργασίας είναι η βιβλιογραφική ανασκόπηση των επιπτώσεων του διαιτητικού ακρυλαμιδίου στην υγεία, η διερεύνηση των διατροφικών πηγών ακρυλαμιδίου, η κατανόηση των μηχανισμών σύνθεσης του στα τρόφιμα και των τρόπων με τους οποίους μπορούμε να το περιορίσουμε, ώστε να μειώσουμε τα επίπεδα της διατροφικής έκθεσης σε αυτό.

Λέξεις – Κλειδιά

Ακρυλαμίδιο, Αντίδραση Maillard, Αμυνοξέα, Ασπαραγίνη, Αναγωγικά σακχαρα.

Abstract

Acrylamide is non-vaporous, water soluble, crystalline substance found in highly processed foods and mostly carbohydrate-rich foods. That means that acrylamide is often found in French fries, crisps, hashbrowns, baked bread, biscuits, coffee etc. Daily acrylamide intake ranges from 0.3 to 0.8 µg per dry mass, but increased consumption of highly processed foods further increases its concentration in the human body.

The main mechanism for acrylamide production is the Maillard reaction. The Maillard reaction is a non-enzymatic browning reaction between aminoacids and reducing sugars, such as glucose and fructose. The reaction takes place during frying, baking or roasting, which give the characteristic golden color to baked foods and their specific taste and odor.

The scope of this thesis is to review current literature on adverse health effects of dietary acrylamide, dietary sources of acrylamide, to gain an understanding of the pathways of acrylamide formation in foods and in the human body and to identify ways to mitigate its effects, so that dietary exposure is diminished.

Keywords

Acrylamide, Maillard reaction, Aminoacids, Asparagine, Reducing sugars.

Περιεχόμενα

Περίληψη	Σελ 5
Abstract.....	Σελ 6
Περιεχόμενα.....	Σελ 7
Εισαγωγή	Σελ 1
Κεφάλαιο 1: Διατροφικές πηγές ακρυλαμιδίου	4
Κεφάλαιο 2: Μηχανισμοί σύνθεσης ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα και οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μείωσή του στα τρόφιμα.....	16
2.1. Προσδιορισμός του μηχανισμού σύνθεσης του ακρυλαμιδίου.....	18
2.2. Σύνθεση ακρυλαμιδίου μέσω ασπαραγίνης και αντίδρασης Maillard	19
2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση και τη μείωση του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 4
Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι περιορισμού της σύνθεσης ακρυλαμιδίου	31
3.1. Τρόποι για έλεγχο ή παρεμπόδιση ακρυλαμιδίου στην αντίδραση Maillard....	31
3.2. Φυτικοχημικές μέθοδοι παρεμπόδισης σύνθεσης ακρυλαμιδίου	32
3.3. Εφαρμογές της γενετικής μηχανικής για τον περιορισμό του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα	35
Κεφάλαιο 4: Ακρυλαμίδιο και υγεία.....	37
4.1. Η σχέση του ακρυλαμιδίου και της νευροτοξικότητας	39
4.2. Η σχέση του ακρυλαμιδίου και διάφορων τύπου καρκίνου	42
Κεφάλαιο 5: Συμπέρασμα	44
Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	46
Βιβλιογραφία	48

Εισαγωγή

Το ακρυλαμίδιο (2-προπενामीδιο) είναι μια μη πτητική, υδατοδιαλυτή, κρυσταλλική ένωση, η οποία έχει καρκινογόνα δράση στα ζώα και έχει χαρακτηριστεί ως δυνητικά καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο (IARC, 1994; L.A Mucci, P.W Dickman και συν., 2003). Ωστόσο, το ακρυλαμίδιο άρχισε να απασχολεί την επιστημονική κοινότητα από το 2002, όταν διαπιστώθηκε η παρουσία του σε θερμικά επεξεργασμένες τροφές, όπως είναι τα πατατάκια (chips) και οι τηγανητές πατάτες (Tareke και συν., 2002). Από τότε έχουν γίνει πολλές έρευνες για τη μελέτη της επίδρασης της κατανάλωσης ακρυλαμιδίου στην ανθρώπινη υγεία (Besaratnia και Pfeifer, 2007; Parzefall, 2008; Riboldi και συν., 2014; A.M Μπόμπολου, 2021). Έχει αποδειχτεί ότι το ακρυλαμίδιο έχει νευροτοξική δράση (Erkekoglu και Baydar, 2014) στον άνθρωπο και κάποιες έρευνες υποστηρίζουν ότι η διαιτητική πρόσληψη ακρυλαμιδίου μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του μαστού και του νεφρού (Olesen και συν., 2008; Hogervorst και συν., 2008).

Επίσης έχουν γίνει εντατικές μελέτες για τον προσδιορισμό των επιπέδων ακρυλαμιδίου σε διάφορα τρόφιμα (EFSA, 2009; Borda και Alexe, 2011; Riboldi και συν., 2014; H.A Deribew, A.Z Woldegiorgis, 2021). Οι έρευνες αποδεικνύουν ότι το ακρυλαμίδιο είναι παρόν σε ένα ευρύ φάσμα τροφίμων που καταναλώνονται καθημερινά, όχι μόνο στα βιομηχανικά παραγόμενα τρόφιμα (τσιπς, ψωμί, μπισκότα, καφές), αλλά και σε τρόφιμα που παρασκευάζονται στο σπίτι (Spivey, 2010). Σύμφωνα με έρευνες, υπολογίζεται ότι η μέση ημερήσια διαιτητική πρόσληψη ακρυλαμιδίου κυμαίνεται από 0.3 έως 0.8 μg ανά κιλό σωματικού βάρους (WHO, 2002). Το ακρυλαμίδιο στα τρόφιμα αποτελεί παράγοντα ανησυχίας για τη δημόσια υγεία και

αφορά τους καταναλωτές όλων των ηλικιακών ομάδων. Ωστόσο, τα παιδιά είναι η ομάδα που έχει τη μεγαλύτερη έκθεση ανά μονάδα σωματικού βάρους ([Mucci](#) και [Wilson](#), 2008).

Ο κυριότερος μηχανισμός παραγωγής ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα, είναι μέσω της αντίδρασης Maillard. Η αντίδραση Maillard είναι μια αντίδραση μη ενζυμικής αμαύρωσης μεταξύ αμινοξέων και αναγόντων σακχάρων (κυρίως γλυκόζη και φρουκτόζη), που λαμβάνει χώρα κατά το τηγάνισμα, ψήσιμο ή καβούρντισμα και προσδίδει στο τρόφιμο χαρακτηριστικό χρώμα (ροδοκοκκίνισμα) και ιδιαίτερη γεύση και άρωμα (Stadler και συν., 2002; Yaylayan και Stadler, 2005; Halford και συν., 2011; Tamanna και Mahmood, 2015).

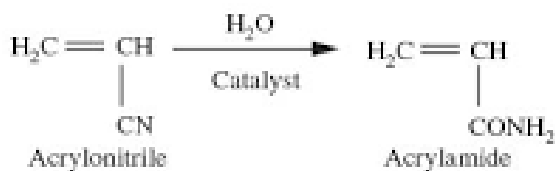
Ο τρόπος προετοιμασίας του τροφίμου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη τελική συγκέντρωση του ακρυλαμιδίου σε αυτό (Palazoglu και συν., 2010; V. Gökmen, H.Z Şenyuva, 2007). Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στη συγκέντρωση του ακρυλαμιδίου στο τρόφιμο είναι η συγκέντρωση σε ανάγοντα σάκχαρα και ελεύθερη ασπαραγίνη, η θερμοκρασία μαγειρέματος, η ενεργότητα του νερού (a_w) και το pH (Matthäus και συν., 2004; Taubert και συν., 2004; Mustafa και συν., 2008).

Πολλοί ερευνητές έχουν στραφεί στην ανάπτυξη μεθόδων για τη μείωση των επιπέδων ακρυλαμιδίου κατά την προετοιμασία των τροφίμων (Israilides και Varzakas, 2015; Tran και συν., 2017; S. Wang, J. Yu, Q. Xin, S. Wang, L. Copeland, 2017). Αξίζει να σημειωθεί ότι από τις 11 Απριλίου του 2018 τέθηκε σε ισχύ ο κανονισμός 2017/2158 της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τον περιορισμό της παρουσίας ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα (EC, 2017).

Σκοπός της πτυχιακής αυτής εργασίας είναι η βιβλιογραφική ανασκόπηση των επιπτώσεων του διαιτητικού ακρυλαμιδίου στην υγεία, η διερεύνηση των διατροφικών πηγών ακρυλαμιδίου, η κατανόηση των μηχανισμών σύνθεσης του στα τρόφιμα και των τρόπων με τους οποίους μπορούμε να το περιορίσουμε, ώστε να μειώσουμε τα επίπεδα της διατροφικής έκθεσης σε αυτό.

Κεφαலைο 1: Διατροφικές πηγές ακρυλαμιδίου

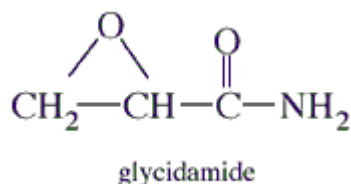
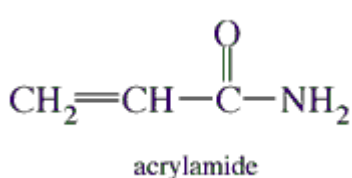
Το ακρυλαμίδιο είναι ένα άχρωμο, άοσμο, κρυσταλλικό στερεό με μικρό μοριακό βάρος. Το ακρυλαμίδιο δημιουργείται από την αντίδραση ενυδάτωσης του ακρυλονιτριλίου. Το σημείο τήξης του είναι στους 84,5 °C. Το ακρυλαμίδιο αποτελεί βιοαποικοδομήσιμη χημική ένωση. Η ένωση αυτή εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό, στην ακετόνη και στην αιθανόλη, ενώ διαθέτει υψηλή κινητικότητα στο έδαφος και το νερό της επιφάνειας (McCollister, Oyen, & Rowe, 1964; Smith, Prues, & Oehme, 1996). Η ένωση αυτή δεν αποτελεί νέο υλικό, καθώς χρησιμοποιείται στη βιομηχανία, ήδη από το 1950 ως ενδιάμεσο βήμα στην παραγωγή των πολυακρυλαμιδίων (Hogervorst και συν., 2008). Η κύρια εφαρμογή του την τρέχουσα περίοδο είναι η χρήση του για τη δημιουργία πηκτών, στις οποίες πραγματοποιούνται ηλεκτροφορήσεις και στη χρωματογραφία, δύο ερευνητικές μεθόδους για την ανίχνευση και τη μελέτη βιομορίων (Friedman, 2003).



Το 2002, το ακρυλαμίδιο ανιχνεύτηκε σε ορισμένες τροφές που είχαν υποστεί επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (Stadler, Blank, Varga, και συν., 2002). Η ένωση δημιουργήθηκε σε συγκεντρώσεις της τάξης των μg/Kg κατά τη διάρκεια διαδικασιών θερμοκρασιών μεγαλύτερες από τους 120 °C, όπως το μαγείρεμα, το τηγάνισμα, το ψήσιμο σε τوستιέρα ή σε σχάρα ή το ψήσιμο φαγητών που είναι πλούσια σε υδατάνθρακες, όπως το ψωμί (Tareke, Rydberg, Karlsson, Eriksson, & Törnqvist, 2002). Η δημιουργία του ακρυλαμιδίου είναι το πρωταρχικό αποτέλεσμα της

αντίδρασης Maillard μεταξύ του αμινοξέος της ασπαραγίνης και σακχάρων, όπως η γλυκόζη και η φρουκτόζη (Mottram και συν., 2002; Stadler και συν., 2002; Zyzak και συν., 2003). Τροφές που είναι πλούσιες σε αυτά τα δύο υδατανθρακικά πρόδρομα και που, ως συνέπεια της επεξεργασίας τους, γίνονται κύριες πηγές ακρυλαμιδίου κατά τη μαγειρική διαδικασία περιλαμβάνουν συνήθως προϊόντα φυτικής προέλευσης, όπως πατάτες, δημητριακά, φιστίκια, φακές και σπαράγγια, ενώ σε αυτές δε συμπεριλαμβάνονται προϊόντα ζωικής προέλευσης (Friedman & Levin, 2008).

Το ακρυλαμίδιο και ο μεταβολίτης του, το γλυκαμίδιο συζεύγνεται με τη γλουταθειόνη και απομακρύνονται ως παραπροϊόντα του μερκαπτουρικού οξέος στην ουρία, η οποία είναι η κύρια οδός απέκκρισης μεταβολιτών ακρυλαμιδίου στους ανθρώπους (Boettcher, Schettgen, Kütting, Pischetsrieder, & Angerer, 2005; Fuhr, Boettcher, Kinzig-Schippers, και συν., 2006; Hashimoto & Aldridge, 1970). Το ακρυλαμίδιο και το γλυκαμίδιο έχουν να μπορούν να δημιουργούν σύμπλοκα με πρωτεΐνες. Το μερκαπτουρικό οξύ στην ουρία, καθώς και σύμπλοκα της αιμοσφαιρίνης χρησιμοποιούνται ως βιοδείκτες για την εκτίμηση πρόσληψης ακρυλαμιδίου σε ερευνητικό επίπεδο (Bergmark, Calleman, He, & Costa, 1993; Boettcher & Angerer, 2005; Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes, 2008; U. Heudorf, 2013).



Το 2002, η Εθνική Διοίκηση Διατροφής της Σουηδίας επέστησε την προσοχή στον κόσμο για τους κινδύνους έκθεσης των ανθρώπων σε διατροφικό ακρυλαμίδιο προς την

υγεία τους. Η έκθεση που χρησιμοποιήθηκε, ανέλυε τους κινδύνους που προέρχονται από τηγανητές και ψημένες τροφές, ενώ βασίστηκε σε αναλύσεις που ανίχνευσαν επίπεδα ακρυλαμιδίου ως και 500 φορές υψηλότερα από αυτά που απαντώνται στο πόσιμο νερό και που δηλώθηκαν από τον Π.Ο.Υ. (Lofstedt, 2003). Τα πρώτα ευρήματα, που προήλθαν από τη Σουηδία, επιβεβαιώθηκαν πολύ γρήγορα από διάφορες κυβερνήσεις (UK Food Standards Safety Study, 2004; Ahn και συν., 2002), με αποτέλεσμα, όλα τα δεδομένα να συγκεντρωθούν και να παρατεθούν από οργανισμούς όπως ο Π.Ο.Υ. (Stadler, Blank, Varga, και συν., 2002). Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι η έκθεση σε περιβαλλοντικό ακρυλαμίδιο ενέχει κινδύνους εμφάνισης νευρολογικών προβλημάτων (Calleman, Wu, He, και συν., 1994; G.C. Tong, W.K. Cornwell, G.E. Means, 2004). Μελέτες σε πειραματόζωα που εκτέθηκαν σε ακρυλαμίδιο το οποίο τους χορηγήθηκε από το στόμα εμφάνισαν καρκινογόνες παρενέργειες, όπως όγκοι που αναπτύχθηκαν στους μαζικούς αδένες θηλυκών ποντικών, όγκους που αναπτύχθηκαν στους όρχεις αρσενικών ποντικών και αυξημένη συχνότητα εμφάνισης όγκων στο θυρεοειδή αδένα, στο κεντρικό νευρικό σύστημα, τη μήτρα, στον κλειτοριδικό αδένα και στους ιστούς του στόματος (Friedman, Dulak, & Stedham, 1995; Johnson, Gorzinski, Bodner, και συν., 1986).

Οι πρώτες μελέτες για τις τροφές που λειτουργούν ως πηγές ακρυλαμιδίου επικεντρώθηκαν σε τροφές πλούσιες σε άμυλο, όπως τηγανητές πατάτες (πχ hash browns), όπως και το ψημένο ή τηγανισμένο ψωμί, τα οποία εμφάνισαν υψηλές συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου. Σε σχέση με αυτές τις μελέτες υπήρχαν και οι παράλληλες αναλύσεις που έδειξαν ότι τηγανητό κρέας, όπως χοιρινό, κοτόπουλο, μοσχάρι κλπ περιείχε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου, συμβάλλοντας στην

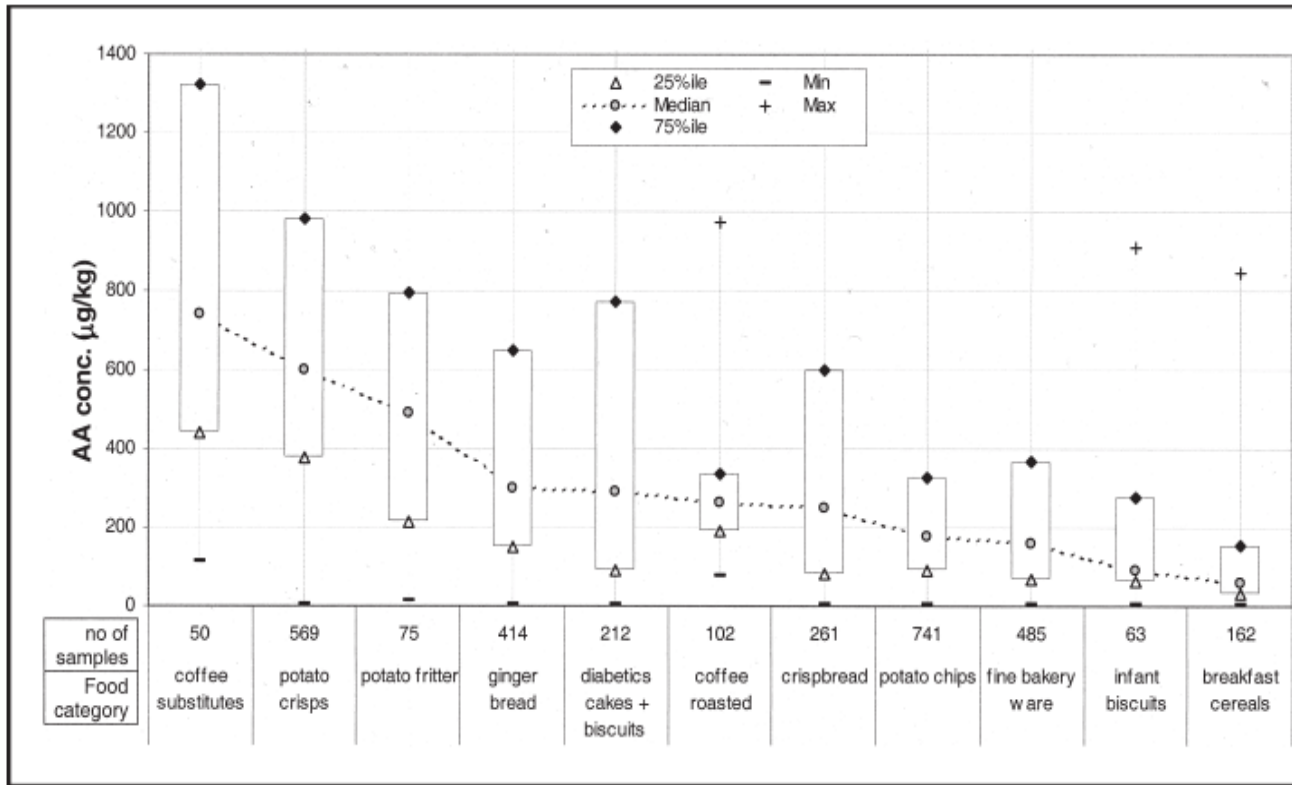
εξαγωγή συμπεράσματος ότι αυτή η ένωση απαντάται σε τροφές που είναι πλούσιες σε υδατάνθρακες, αλλά όχι πλούσιες σε πρωτεΐνες (Tareke και συν., 2002).

Στις τροφές που είναι πλούσιες σε υδατάνθρακες, η ύπαρξη ακρυλαμιδίου και το ύψος της συγκέντρωσής του συσχετίστηκε με την έκταση της τροποποίησης του τροφίμου. Μία τροποποίηση που μπορεί να υποστούν τα τρόφιμα αυτά είναι το παρατεταμένο ψήσιμο για να αποκτήσουν ένα καφέ χρώμα, όπως το ψωμί. Όσο περισσότερο καφέ αφήνονταν να γίνει το τρόφιμο, τόσο υψηλότερες συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου ανιχνεύονταν σε αυτό. Το εύρημα για την παρατεταμένη τροποποίηση του τροφίμου αναδεικνύει τη σημασία της αντίδρασης Maillard. Το ψωμί, ιδιαίτερα το ψωμί με τραγανή κόρα, τα δημητριακά και τα υποκατάστατα του καφέ, έχει βρεθεί ότι περιέχουν σημαντικές ποσότητες ακρυλαμιδίου. Επιπλέον, οι πατάτες, συγκεκριμένες ομάδες δημητριακών, ο καφές και τα κρακεράκια θεωρήθηκαν ως πηγές μεγάλης έκθεσης των ανθρώπων σε υψηλές συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου. Ο λόγος για τον οποίο αυτές οι τροφές θεωρούνται ότι ενέχουν και το μεγαλύτερο κίνδυνο είναι το γεγονός ότι καταναλώνονται σε καθημερινή ή τακτική βάση από την πλειοψηφία των καταναλωτών. Η μεγαλύτερη έκθεση των καταναλωτών σε αυτές τις ομάδες τροφών εντοπίζεται κυρίως σε συγκεκριμένες Ευρωπαϊκές χώρες, κυρίως της Κεντρικής και Δυτικής Ευρώπης (Konings και συν., 2003; Svensson και συν., 2003; Scientific Committee of the Norwegian Food Control Authority, 2004).

Μία εξίσου σημαντική τροφή που πρέπει να αναφερθεί είναι τα μπισκότα. Τα μπισκότα είναι πλούσια σε υδατάνθρακες, καθώς η βάση τους κατασκευάζεται από αλεύρι ή δημητριακά, συνεπώς, μετά την επεξεργασία τους παράγονται σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου. Ιδιαίτερη έμφαση θα πρέπει να δοθεί στα παιδικά και τα βρεφικά μπισκότα. Παρόλο που απευθύνονται σε παιδιά, τα βρεφικά μπισκότα είναι

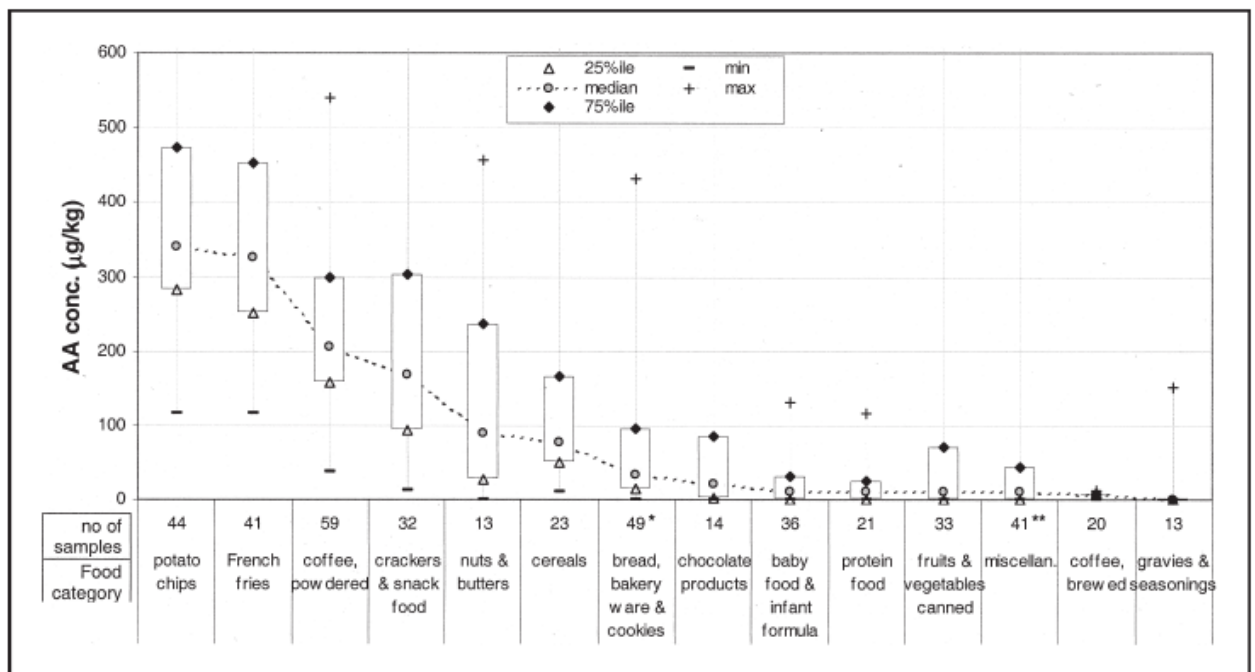
εξίσου επικίνδυνες πηγές ακρυλαμιδίου. Επίσης, σε αντίθεση με τους ενήλικες, η κατανάλωση των παιδιών ή βρεφών είναι συγκριτικά πολύ υψηλότερη σε σχέση με τους ενήλικες, καθώς τα παιδιά έχουν πολύ χαμηλότερο σωματικό βάρος, με αποτέλεσμα, η ποσότητα ακρυλαμιδίου που προσλαμβάνεται ανά κιλό σωματικού βάρους είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με κάποιον ενήλικο. Βέβαια, η έκθεση και η πρόσληψη παιδιών μικρής ηλικίας σε διατροφικό ακρυλαμίδιο διαφέρουν ανάλογα με τις διατροφικές συνήθειες της χώρας, αλλά και της οικογένειας στην οποία μεγαλώνουν (Stadler, Blank, Varga, και συν., 2002).

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται το εύρος της συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου στις διάφορες τροφές πλούσιες σε άμυλο, όπως καταγράφηκε από τον Π.Ο.Υ. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 1, τα υποκατάστατα του καφέ διαθέτουν το μεγαλύτερο μέσο όρο ακρυλαμιδίου, σε σχέση με τις υπόλοιπες τροφές. Στη συνέχεια, ακολουθούν τα προϊόντα πατάτας, όπου προηγούνται τα πατατάκια και έπειτα οι τηγανητές πατάτες. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις διαθέτουν τα προϊόντα ψωμιού ή ψησίματος, όπως μπισκότα και κέικ, ψωμί, προϊόντα αρτοποιίας και τέλος, μπισκότα για παιδιά.



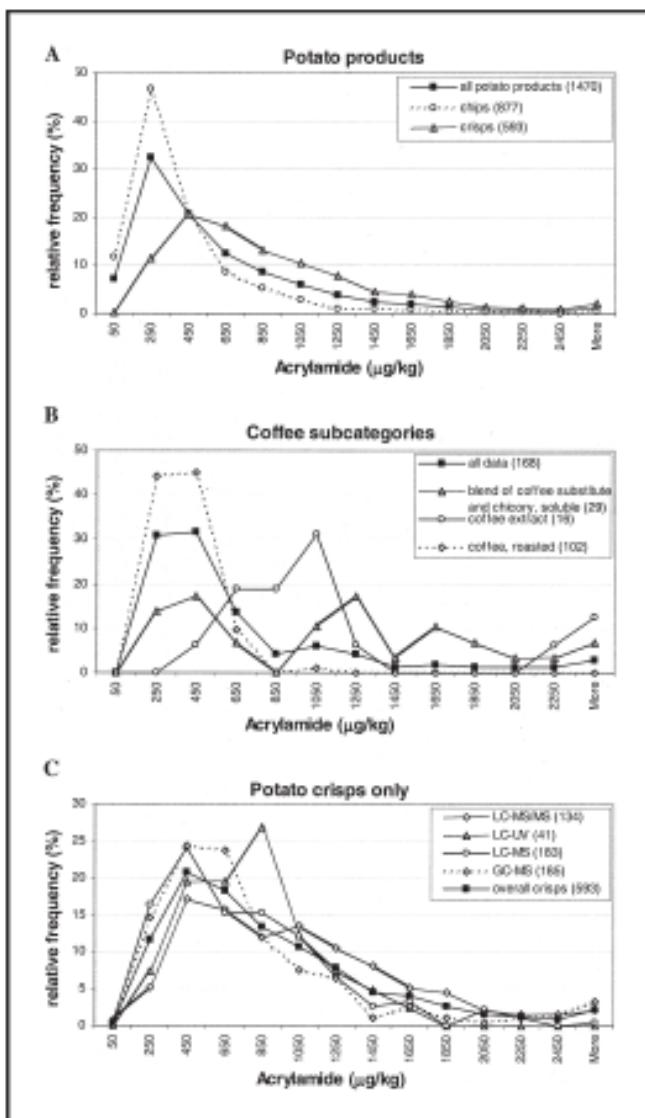
Διάγραμμα 1. Η συγκέντρωση ακρυλαμίδιου σε διάφορα τρόφιμα πλούσια σε υδατάνθρακες, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή βάση παρακολούθησης (Stadler, Blank, Varga, και συν., 2002).

Για να παρασχεθεί μία καλύτερη επεξήγηση της συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου στους καταναλωτές και για να παραχθούν συγκρίσιμα αποτελέσματα με άλλες ομάδες τροφών, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Φαρμάκων διεξήγαγε άλλη μία μελέτη, όπου συμπεριλαμβάνονται διαφορετικές ομάδες τροφών φυτικής προέλευσης, οι οποίες έχουν υποστεί διαφορετική επεξεργασία ή καθόλου επεξεργασία. Συνεπώς, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2, οι υψηλά επεξεργασμένες τροφές, όπως τα πατατάκια και οι τηγανητές πατάτες διαθέτουν υψηλές συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου, που κυμαίνονται υψηλότερα από 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ακολουθούμενα από προϊόντα αρτοποιίας και καφέ. Πολύ χαμηλά επίπεδα ακρυλαμιδίου, όπως αποδεικνύεται για άλλη μία φορά, διαθέτουν τα ζωικά προϊόντα, τα οποία είναι πλούσια σε πρωτεΐνες (21 $\mu\text{g}/\text{kg}$) και τα φρέσκα λαχανικά, τα οποία έχουν σχεδόν εκατό φορές χαμηλότερα επίπεδα ακρυλαμιδίου (33 $\mu\text{g}/\text{kg}$) σε σχέση με τις τηγανητές πατάτες.



Διάγραμμα 2. Μετρούμενη συγκέντρωση ακρυλαμιδίου σε διαφορετικές ομάδες τροφών, όπως καταγράφηκαν από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Φαρμάκων.

Παρόλα αυτά, επειδή ακόμη και σε μία κατηγορία φαγητού μπορεί να υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των επιμέρους προϊόντων της, η Ευρωπαϊκή βάση παρακολούθησης του ακρυλαμιδίου μέτρησε συγκριτικά, τις συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου στις τρεις κατηγορίες με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, δηλαδή στα πατατάκια, τις υποκατηγορίες καφέ και τα είδη της τηγανητής πατάτας.



Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 3^A, στην περίπτωση των προϊόντων πατάτας, οι συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου ανά συχνότητα κατανάλωσης επιτυγχάνουν διαφορετικές μέγιστες συγκεντρώσεις και σε διαφορετικά επίπεδα κατανάλωσης, ενώ όλα φαίνεται να έχουν την ίδια συσσωρευτική πορεία. Κάτι ανάλογο φαίνεται και για το διάγραμμα 3C, όπου εξετάζονται οι συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου για τα είδη τηγανητής πατάτας με διαφορετικές μεθόδους μέτρησης. Παρόλο που επιτυγχάνονται

διαφορετικές μέγιστες συγκεντρώσεις ανιχνευόμενου ακρυλαμιδίου, φαίνεται ότι όλες οι μέθοδοι έχουν τη δυνατότητα να ανιχνεύσουν τη μέγιστη συγκέντρωση σε συχνότητες κατανάλωσης που κυμαίνονται από 20-25%.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το διάγραμμα 3B, το οποίο απεικονίζει την επίτευξη της μέγιστης τιμής ακρυλαμιδίου για διαφορετικές παρασκευές καφέ. Στο διάγραμμα παρατηρείται ότι για τις διάφορες ποικιλίες καφέ ή υποκατάστατα και για τον ψημένο καφέ, ακολουθείται παρόμοιο μοτίβο. Συγκεκριμένα, οι δύο αυτές κατηγορίες εμφανίζουν τις μέγιστες τιμές τους στα 250-450 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, ενώ η διαφορά τους εντοπίζεται στη συχνότητα της κατανάλωσης. Συνεπώς, ο ψημένος καφές θα πρέπει να καταναλώνεται σε πολύ μεγαλύτερη συχνότητα από τα υποκατάστατα ή ποικιλίες καφέ για να επιτύχει την ίδια συγκέντρωση ακρυλαμιδίου. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το εκχύλισμα καφέ εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου, σε μία ενδιάμεση συχνότητα κατανάλωσης συγκριτικά με τα άλλα δύο είδη.

Food/Product Group	Acrylamide levels ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ¹			
	Mean ²	Median ²	Minimum – Maximum	Number of samples
Crisps, potato/sweet potato ³	1312	1343	170 – 2287	38
Chips, potato ⁴	537	330	<50 – 3500	39
Batter based products	36	36	<30 – 42	2
Bakery products	112	<50	<50 – 450	19
Biscuits, crackers, toast, bread crisps	423	142	<30 – 3200	58
Breakfast cereals	298	150	<30 – 1346	29
Crisps, corn	218	167	34 – 416	7
Bread, soft	50	30	<30 – 162	41
Fish and seafood products, crumbed, battered	35	35	30 – 39	4
Poultry or game, crumbed, battered	52	52	39 – 64	2
Instant malt drinks	50	50	<50 – 70	3
Chocolate powder	75	75	<50 – 100	2
Coffee powder	200	200	170 – 230	3
Beer	<30	<30	<30	1

Πίνακας 1. Τιμές συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου σε διαφορετικές ομάδες τροφών, σύμφωνα με την εκτίμηση του Π.Ο.Υ. (Π.Ο.Υ., 2002)

Τέλος, σύμφωνα με μετρήσεις του Π.Ο.Υ. (Π.Ο.Υ., 2002), έγινε μία πρώτη προσπάθεια για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα με ακρίβεια. Όπως έχει ήδη τονιστεί και από τις προηγούμενες μελέτες και επιτροπές, οι τηγανητές πατάτες και τα πατατάκια διαθέτουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ακρυλαμιδίου, λόγω της εκτεταμένης επεξεργασίας τους, αλλά και λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αμύλου που διαθέτουν. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αναφερθεί ότι η συγκέντρωση της ουσίας στις τηγανητές πατάτες είναι σχεδόν δεκαπλάσια από μη επεξεργασμένα, πρωτεϊνούχα φαγητά. Επίσης, είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι ο τρόπος επεξεργασίας των

αμυλούχων πρώτων υλών παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς άλλα προϊόντα φυτικής προέλευσης και μετέπειτα επεξεργασίας, όπως τα αποστάγματα και η μύρα, διαθέτουν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου σε σχέση με τα τηγανισμένα φαγητά.

Οι έρευνες που έχουν διεξαχθεί, όπως και η παρακολούθηση από οργανισμούς, όπως ο Π.Ο.Υ. και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Φαρμάκων, συμπεριλαμβάνουν τη μέτρηση των επιπέδων ακρυλαμιδίου στο φαγητό, το οποίο μπορεί να προέρχεται από εξωτερικές πηγές, αλλά και από το σπιτικό φαγητό. Στην πραγματικότητα, το σπιτικό φαγητό, το φαγητό από εστιατόρια και υπηρεσίες εστίασης, τα οποία θεωρούνται περισσότερο υγιεινές διατροφικές επιλογές, συμβάλλουν αρκετά στην πρόσληψη ακρυλαμιδίου από τον οργανισμό, καθώς το γρήγορο φαγητό δεν είναι ο κύριος υπαίτιος αυτού του φαινομένου. Στην πραγματικότητα έχει υπολογιστεί ότι το 50% των ποσοτήτων ακρυλαμιδίου που προσλαμβάνονται από το ανθρώπινο σώμα προέρχονται από υγιεινές επιλογές φαγητού, όπως το σπιτικό φαγητό.

Μία μικρή Ελβετική μελέτη υπολόγισε ότι η ποσότητα ακρυλαμιδίου που προσλαμβάνεται από το ανθρώπινο σώμα σε καθημερινή βάση, μετά από κατανάλωση σπιτικού φαγητού ανέρχεται στα 0,28μg ανά κιλό σωματικού βάρους. Η συγκέντρωση που υπολογίστηκε για το σπιτικό φαγητό είναι συγκρίσιμη με άλλες μελέτες έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου (Swiss Federal office of Public Health, 2003). Μία ακόμη μελέτη του Ελβετικού γραφείου Δημόσιας Υγείας προσπάθησε να προσδιορίσει τις ποσότητες ακρυλαμιδίου σε μεγαλύτερο δείγμα. Συνεπώς, στη μελέτη συμπεριλήφθηκαν όλες οι θεωρούμενες ως «υγιεινές διατροφικές επιλογές», συμπεριλαμβάνοντας το σπιτικό φαγητό, τα ξενοδοχεία, τα εστιατόρια και τις υπηρεσίες εστίασης. Στόχος της μελέτης αυτής ήταν η ανάδειξη του προβλήματος της

συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου στις τηγανητές πατάτες και η μείωση της κατανάλωσής τους ή στην καλύτερη διαχείρισή τους για ασφαλέστερη κατανάλωση.

Στη συγκεκριμένη μελέτη, οι συμμετέχοντες καθοδηγήθηκαν ώστε να κρατήσουν τη θερμοκρασία τηγανίσματος του λαδιού στους 170 °C και να μη χρησιμοποιήσουν περισσότερα από 100 γραμμάρια πατάτας ανά λίτρο λαδιού τηγανίσματος. Τέλος, τους συμβούλεψαν να βγάλουν τις πατάτες από το λάδι όταν θα είχαν χρώμα «χρυσίζον» και όχι καφέ. Μετά την κατανάλωση των τηγανισμένων μερίδων πατάτας σύμφωνα με τις οδηγίες των ερευνητών, η μελέτη περισσότερων από 150 δειγμάτων έδειξε ότι υπήρξε τετραπλάσια μείωση της συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου, σε σχέση με προηγούμενες μετρήσεις (Swiss Federal Office of Public Health, 2003).

Μετά από αυτή τη σειρά μελετών, όπως και άλλων μελετών σε διάφορες χώρες τις Ευρώπης, έχουν δοθεί οι αντίστοιχες οδηγίες για την παρασκευή όλων των αμυλούχων προϊόντων που τηγανίζονται, ώστε να μειώνεται η έκθεση των καταναλωτών στο παραγόμενο ακρυλαμίδιο. Παρόλα αυτά, είναι δύσκολο να υπάρξει παρακολούθηση ή και μεθοδικότητα στην παραγωγή τηγανητών φαγητών στην περίπτωση του νοικοκυριού ή εστιατορίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μηχανισμοί σύνθεσης ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα και οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μείωσή του στα τρόφιμα

Μετά τις πρώτες έρευνες ανίχνευσης ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα που είναι πλούσια σε άμυλο, έπρεπε να προσδιοριστούν κάποιες προδιαγραφές για την πρόσληψη και κατανάλωσή του. Παράλληλα, προέκυψε και η ανάγκη προσδιορισμού των μηχανισμών σύνθεσης της χημικής ένωσης, όπως και οι παράγοντες που συμβάλλουν στην ολοκλήρωση της αντίδρασης σύνθεσής του.

Το ακρυλαμίδιο ανιχνεύεται σε μικρές ποσότητες στο νερό, συνεπώς, οι προδιαγραφές ανίχνευσής του ορίστηκαν στο ελάχιστο από τον Π.Ο.Υ. (WHO, 1996; EEC, 1998). Παρόλα αυτά, το ακρυλαμίδιο μπορεί να μεταναστεύσει από τις συσκευασίες τροφών στις τροφές, όπου στη συνέχεια, θα καταναλωθεί (Zonko και συν., 2015). Το όριο ανίχνευσης για επικίνδυνα επίπεδα ακρυλαμιδίου είναι τα 10 µg ακρυλαμιδίου ανά κιλό τροφής, ενώ η ημερήσια πρόσληψη μερικών δεκάδων μικρογραμμαρίων είναι αναμενόμενη για όλους τους καταναλωτές, ανάλογα με τις διατροφικές τους συνήθειες (Keramat και συν., 2011).

Μετά από τον προσδιορισμό της κατωφλικής ποσότητας της ουσίας στο νερό και τα τρόφιμα, ακολούθησαν κάποιες μελέτες, οι οποίες προσπάθησαν να περιγράψουν τους μηχανισμούς δημιουργίας ακρυλαμιδίου σε τροφές που υπόκεινται θερμική επεξεργασία (Zhang και συν., 2005; Vatterm και Shetty, 2003; Schabacker και συν., 2004). Οι μηχανισμοί σχηματισμού του ακρυλαμιδίου δεν είχαν μελετηθεί πριν την κατ' εξακολούθηση ανίχνευσή του, συνεπώς δεν ήταν πλήρως κατανοητοί. Με την εμφάνιση της ουσίας και τη σημασία που έλαβε, οι ερευνητές θέλησαν να βρουν ένα αποτελεσματικό μονοπάτι, ώστε να μειώσουν την εμφάνιση της ουσίας στις

διαφορετικές διαδικασίες και τεχνολογίες θερμότητας που εμπλέκονται στην εστίαση, ελέγχοντας κρίσιμα βήματα της διατροφής διαχείρισης και επεξεργασίας (Keramat και συν., 2011).

Το ακρυλαμίδιο στις διάφορες τροφές προσδιορίζεται ως η καθαρή ποσότητα ακρυλαμιδίου που παραμένει μετά τις διαδικασίες της σύνθεσης και της διάσπασης. Έχειδειχθεί ότι η παρατεταμένη αποθήκευση τροφών, η αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου θέρμανσης υποβοηθούν τη δημιουργία ακρυλαμιδίου, ώσπου να φτάσει στο σημείο μέγιστης σύνθεσης. Στη συνέχεια, το ακρυλαμίδιο διασπάται και η καθαρή ποσότητά του μειώνεται (Biedermann και συν., 2002b; Biedermann και συν., 2002a; Weisshaar, 2004; Hoenicke και Gatermann, 2004; Hoenicke και Gatermann, 2005; Delatour και συν., 2004; Eriksson και Karlsson, 2005; V. Gökmen, H.Z. Şenyuva, 2007). Παρόλα αυτά, η σταθερότητα του ακρυλαμιδίου στους 190°C έχει αξιολογηθεί μέσω της πυρόλυσης του σημασμένου με $^{13}\text{C}_3$ ακρυλαμιδίου σε μοντέλα γλυκόζης/ασπαραγίνης. Σε αυτή τη θερμοκρασία, το ακρυλαμίδιο απαντάται κυρίως στην πολυμερισμένη του μορφή με το $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ως τη μονομερή του μονάδα. Σύμφωνα με πειράματα μαγνητικού συντονισμού, έχει αποδειχθεί ότι το ακρυλαμίδιο μπορεί να πολυμεριστεί αρκετά εύκολα. Αντίστοιχα, το ακρυλαμίδιο μπορεί να αντιδράσει με ασθενή πυρηνόφιλα, σύμφωνα με τη θεωρία ασθενών και ισχυρών οξέων και βάσεων, συνεπώς μπορεί να καταναλωθεί από αντιδράσεις προσθήκης, τύπου Michael (Stadler και συν., 2004).

Κατά τη διαδικασία ψησίματος, όπως για παράδειγμα στο ψήσιμο του ψωμιού, δεν παράγεται καθεαυτό ακρυλαμίδιο, αλλά N-μεθυλακρυλαμίδιο και 3-βουτεναμίδιο. Οι δύο αυτές ενώσεις θεωρείται πως φέρουν τις τοξικές ιδιότητες του ακρυλαμιδίου στα διατροφικά προϊόντα (Keramat και συν., 2011).

2.1 Προσδιορισμός του μηχανισμού σύνθεσης του ακρυλαμιδίου

Για να αποσαφηνιστεί ο μηχανισμός σύνθεσης του ακρυλαμιδίου, οι Becalski και συν., 2003 πρότειναν δύο πιθανά μοντέλα σύνθεσης. Το πρώτο μοντέλο περιελάμβανε ένα μίγμα έξι αμινοξέων. Το μίγμα αποτελούνταν από ασπαραγίνη, ασπαρτικό οξύ, γλουταμίνη, γλουταμινικό οξύ, βαλίνη και λυσίνη, με την παρουσία γλυκόζης ως αναγωγικό σάκχαρο (Yang και συν., 1999). Το δεύτερο μοντέλο, περισσότερο απλοποιημένο, περιείχε μόνο το αμινοξύ της ασπαραγίνης και τη γλυκόζη. Τα πειράματα, τα οποία έγιναν σε παρασκευάσματα θερμαινόμενου λαδιού, έδειξαν ότι το ακρυλαμίδιο δε σχηματίζεται πρωταρχικά από τα πρόδρομα μόρια, όπως πχ η ακρολεΐνη, που απαντώνται στο λάδι (Becalski και συν., 2003). Ανέφεραν επίσης ότι στις συνθήκες του μοντέλου των έξι αμινοξέων, η απόδοση του ακρυλαμιδίου στους 175 °C ήταν 3300 ng ουσίας ανά 23 mg κάθε αμινοξέος. Παρόλα αυτά, το ακρυλαμίδιο δε σχηματίζονταν σε μίγμα που υπήρχε ασπαρτικό οξύ, γλουταμίνη και λυσίνη, ακόμη και υπό τις ταυτόσημες συνθήκες. Επίσης, δεν ανιχνεύτηκαν ποσότητες ακρυλαμιδίου σε μίγμα αμινοξέων και γλυκόζης που θερμάνθηκε στους 120 °C ή στους 140 °C. Το συμπέρασμα της ανάλυσης των δύο μοντέλων είναι ότι η παρουσία ασπαραγίνων και γλυκόζης στην κατάλληλη θερμοκρασία μπορεί να έχει σημαντικό ρόλο στη σύνθεση του ακρυλαμιδίου και ότι η σύνθεσή του θα πρέπει να αναμένεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 175 °C και για χρόνο θέρμανσης μεγαλύτερο από 10 λεπτά (Keramat και συν., 2011).

Το ίδιο εύρημα επιβεβαιώθηκε και από τους Mottram και συν., 2002, οι οποίοι ανέφεραν ότι συντέθηκε σημαντική ποσότητα ακρυλαμιδίου (221 mg/ mol αμινοξέος) κατά την αντίδραση ισομοριακού μίγματος ασπαραγίνης και γλυκόζης στους 185 °C σε φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα. Τα ευρήματα της έρευνας επιβεβαίωσαν ότι η

παρουσία της ασπαραγίνης και της γλυκόζης ήταν κρίσιμη για τη σύνθεση του ακρυλαμιδίου.

Η παρουσία της ασπαραγίνης ταυτόχρονα με τη γλυκόζη ή 2,3-βουτανοδιόνη (μία από τις δικαρθονυλικές ενώσεις που σχηματίζεται στην αντίδραση Maillard) προκαλεί τη σύνθεση σημαντικών ποσοτήτων ακρυλαμιδίου σε ξηρή μορφή. Αν η ασπαραγίνη αντικατασταθεί από οποιοδήποτε άλλο αμινοξύ, τότε παράγονται αμελητέες ποσότητες ακρυλαμιδίου. Η θέρμανση της ασπαραγίνης από μόνη της στους 185 °C δεν παράγει ακρυλαμίδιο, επιβεβαιώνοντας την ανάγκη παρουσίας ενός δικαρθονυλικού αντιδραστήριου για να πραγματοποιηθεί η διάσπαση κατά Strecker (Mottram και συν., 2002). Αντικαθιστώντας της γλυκόζη με άλλους υδατάνθρακες, όπως D-φρουκτόζη, D-γαλακτόζη, λακτόζη και σουκρόζη, με ταυτόχρονη αντικατάσταση της ασπαραγίνης οδήγησε στην απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ακρυλαμιδίου (Stadler και συν., 2002).

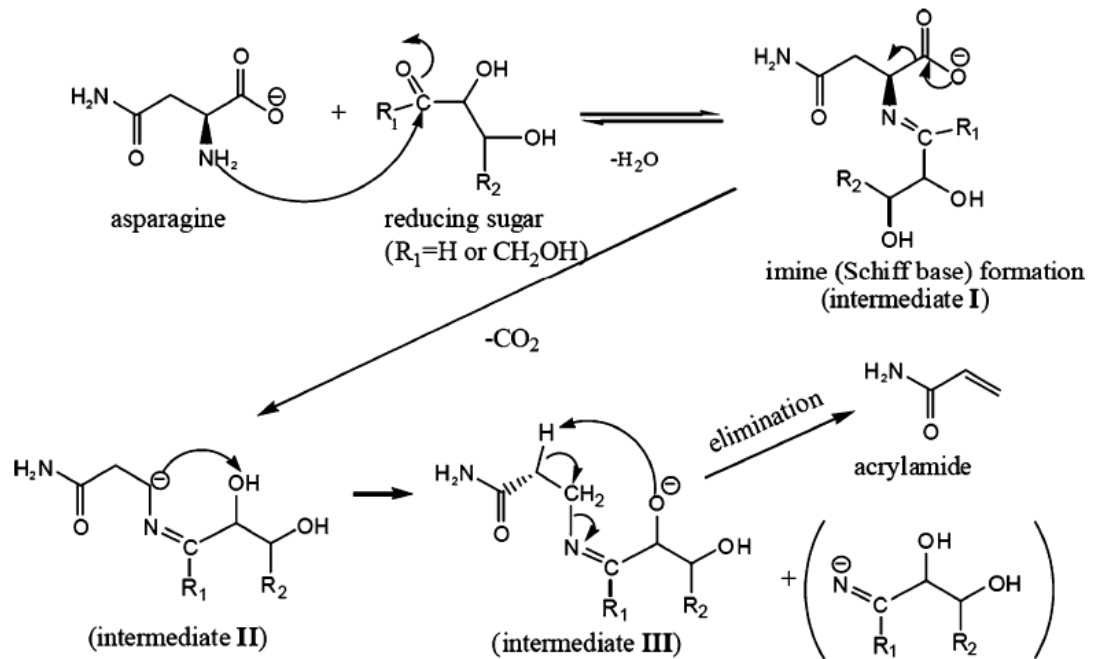
2.2 Σύνθεση ακρυλαμιδίου μέσω ασπαραγίνης και αντίδρασης Maillard

Ένα από τα κύρια μονοπάτια της σύνθεσης ακρυλαμιδίου είναι η οδός της ασπαραγίνης (Palazoğlu και Gökmen, 2008; V. Gökmen, H.Z. Şenyuva, 2007). Εκτός από την κύρια αυτή οδό, υπάρχουν και άλλες οδοί που η επίδρασή τους έχει προταθεί σε συνδυασμό με το σύστημα αντιδράσεων Maillard στις τροφές (Mottram και συν., 2002; Stadler και συν., 2002; Mottram και συν., 2013). Η ασπαραγίνη μετατρέπεται σε ακρυλαμίδιο μέσω αντιδράσεων θερμικής αποκαρβοξυλίωσης και απαμίνωσης. Απαιτείται η παρουσία αναγωγικών σακχάρων για την πραγματοποίηση αυτών των αντιδράσεων. Πολλές συζεύξεις των καρβονυλομάδων μπορούν να ενισχύσουν μία παρόμοια μετατροπή

(Stadler και συν., 2004; Becalski και συν., 2003; Yaylayan και συν., 2003; Zyzak και συν., 2003; Stadler και συν., 2003; Stadler και συν., 2002; Wenzl T., M.B. De La Calle, E. Anklam, 2003). Σε μελέτες μοντέλων έχει δειχθεί ότι τα α-υδροξυκαρβονύλια είναι πιο αποτελεσματικά από τα α-δικαρβονύλια κατά τη μετατροπή της ασπαραγίνης σε ακρυλαμίδιο (Stadler και συν., 2003; Stadler και συν., 2002).

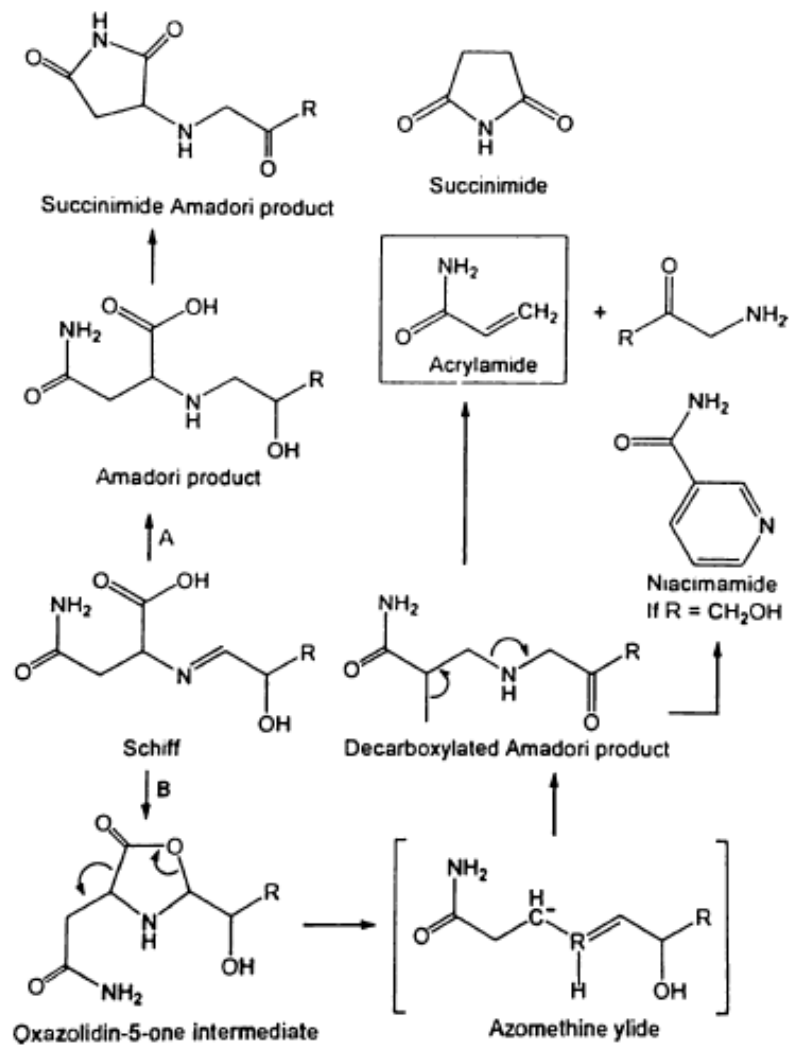
Από ερευνητικά μοντέλα προέκυψε ότι η φρουκτόζη αυξάνει το περιεχόμενο του ακρυλαμιδίου κατά το διπλάσιο σε σχέση με άλλα αναγωγικά σάκχαρα, καθώς περιέχει δύο α-υδροξυλικές ομάδες αντί για μία, όπως και στην περίπτωση άλλων σακχάρων (Eriksson και Karlsson, 2005; Rydberg και συν., 2003).

Το πρώτο βήμα της οδού της ασπαραγίνης είναι η δημιουργία βάσεων Schiff από την ασπαραγίνη και τα αναγωγικά σάκχαρα (ενδιάμεσο I). Το κυρίως μέρος της ένωσης, π.χ το ιόν καρβονυλίου, ενισχύει την αποκαρβοξυλίωση και τη μετάβαση στο ενδιάμεσο II. Ο αρνητικά φορτισμένος α-άνθρακας που προκύπτει, προσβάλλει το υδρογόνο της α-υδροξυ-ομάδας. Επιπλέον, το προκύπτον α-υδροξυ-ανιόν (μία ισχυρή βάση μέσα στο μόριο) είναι πλέον ικανή να απομακρύνει το όξινο α-υδρογόνο από μία διάταξη δακτυλίου έξι μελών, όταν το τελευταίο βήμα της απόσπασης του ακρυλαμιδίου αρχίζει να πραγματοποιείται.



Εικόνα 1. Προτεινόμενος μηχανισμός που ακολουθεί την αντίδραση Maillard προς τη σύνθεση ακρυλαμιδίου και ενός αναγωγικού σακχάρου (Eriksson και Karlsson, 2005; Rydberg και συν., 2003)

Σύμφωνα με την επισκόπηση των Zhang και συν., 2005, η οδός της ασπαραγίνης είναι ο κύριος υπεύθυνος για τη δημιουργία ακρυλαμιδίου σε μαγειρεμένα φαγητά μετά από συμπύκνωση με αναγωγικά σάκχαρα ή μία πηγή καρβονυλίου, δημιουργώντας ένα ενδιάμεσο μεταξύ της δημιουργούμενης βάσης του Schiff και του προϊόντος Amadori, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

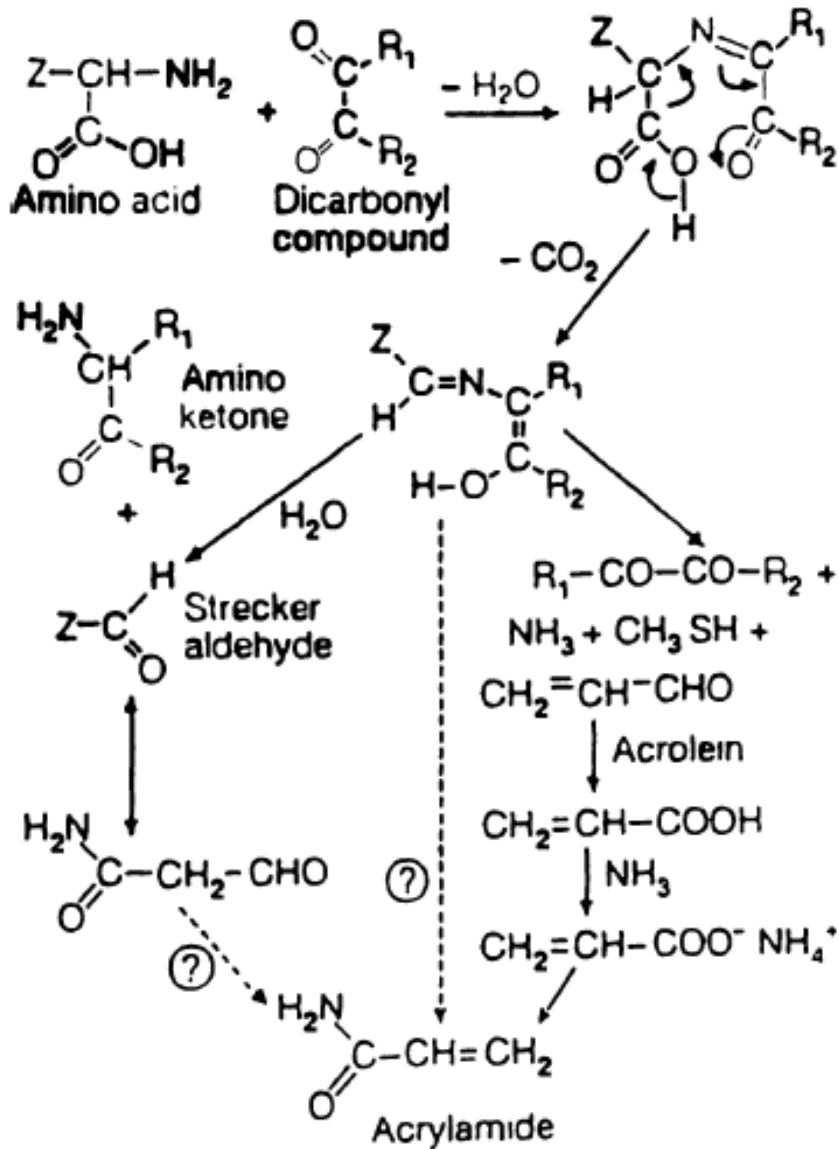


Εικόνα 2. Μηχανισμός σύνθεσης ακρυλαμιδίου από το αποκαρβοξυλιωμένο ενδιάμεσο προϊόν Amadori της ασπαραγίνης R=H or [CH(OH)]_nCH₂OH; n=0-3 (Zhang και συν., 2005)

Η αποκαρβοξυλιωμένη ασπαραγίνη μπορεί να παράγει ακρυλαμίδιο απουσία αναγωγικών σακχάρων. Λόγω της δομής της ένωσης, έχει προταθεί ότι η ασπαραγίνη από μόνη της μπορεί να μετατραπεί θερμικά σε ακρυλαμίδιο, μέσω αντιδράσεων αποκαρβοξυλίωσης και απαμίνωσης. Παρόλα αυτά, το κύριο προϊόν της θερμικής αποσύνθεσης της ασπαραγίνης είναι η μαλειμίδη, κυρίως εξαιτίας της γρήγορης ενδομοριακής κυκλοποίησης που αποτρέπει τη δημιουργία ακρυλαμιδίου, παρόλο που

μαζί της σχηματίζονται παράλληλα και μικρές ποσότητες ακρυλαμιδίου (Yaylayan και συν., 2003; Zyzak και συν., 2003; V.A. Yaylayan, R.H. Stadler, 2005).

Έχουν προταθεί αρκετά εναλλακτικά μονοπάτια για τη σύνθεση του ακρυλαμιδίου, τα οποία υποστηρίζονται ερευνητικά με τη χρήση σημασμένων ισοτόπων (Stadler και συν., 2002). Παρόλα αυτά, οι Mottram και συν., 2002, έδειξαν ότι το ακρυλαμίδιο που παράγεται από τις τροφές, προέρχεται από την αντίδραση Maillard κατά τη διάρκεια της θέρμανσης των τροφών και στην αντίδραση συμμετέχουν αμινοξέα και αναγωγικά σάκχαρα. Βρέθηκε ότι η ασπαραγίνη, που είναι άφθονη στις πατάτες και τα δημητριακά, έχει κρίσιμο ρόλο στο σχηματισμό ακρυλαμιδίου, μέσω αυτής της αντίδρασης. Παρόλο που η γεύση και το χρώμα που παράγεται κατά το ψήσιμο είναι αποτέλεσμα των προϊόντων της αντίδρασης Maillard, υπάρχει μία σημαντική αντίδραση, η διάσπαση κατά Strecker που συμβαίνει στα διάφορα αμινοξέα των ενδιάμεσων της αντίδρασης. Κατά την αντίδραση αυτή, ένα αμινοξύ αποκαρβοξυλιώνεται και απαμινώνεται προς δημιουργία αλδεϋδης. Η ασπαραγίνη θα μπορούσε να αποτελεί το κατάλληλο υπόστρωμα καθώς έχει ήδη μία αμινομάδα σε αλυσίδα δύο ατόμων άνθρακα, κάτι που τα υπόλοιπα αμινοξέα δε διαθέτουν, ώστε να θεωρούνται κατάλληλα για την παραγωγή ακρυλαμιδίου.



Εικόνα 3. Η σύνθεση ακρυλαμιδίου μέσω της αντίδρασης Maillard.

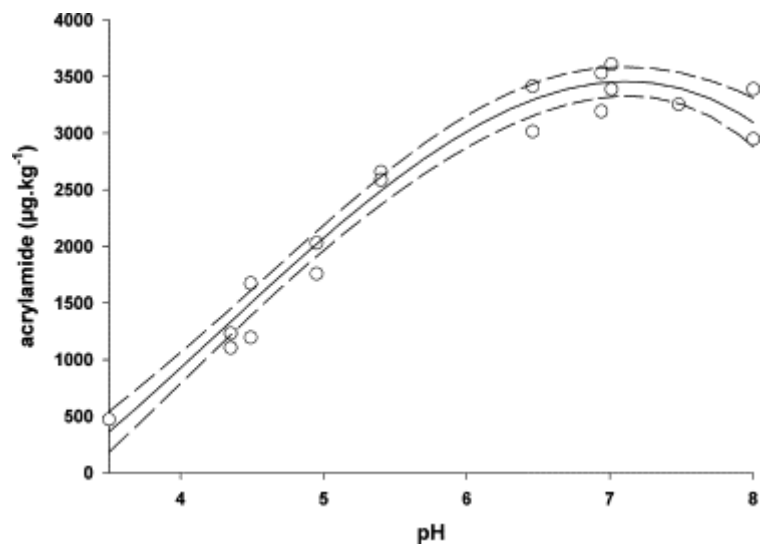
2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση και τη μείωση του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα

Υπάρχουν αρκετές μελέτες που εξετάζουν τους παράγοντες που επιδρούν στη σύνθεση του ακρυλαμιδίου. (Claus, Carle & Schieber, 2007; Friedman, 2003; Konings και συν., 2007; Lingnert και συν., 2002; Taeymans και συν., 2004). Ένας σημαντικός

παράγοντας είναι οι συνθήκες καλλιέργειας των φυτών από τα οποία παράγεται το ακρυλαμίδιο, όπως και τα είδη καλλιέργειας που χρησιμοποιούνται. Η σύσταση των φυτών σε ελεύθερη ασπαραγίνη και αναγωγικά σάκχαρα σχετίζονται με την ποικιλία των φυτών και τα καλλιεργητικά μέσα που χρησιμοποιούνται (Claus και συν., 2006; Taeymans και συν., 2004). Γενικά, η σύσταση των φυτών σε ασπαραγίνη σχετίζεται με την ποιότητα της σοδειάς κάθε χρόνο, δηλαδή από τις καιρικές συνθήκες και την υγρασία. Η ασπαραγίνη δημιουργείται στα περισσότερα μέρη του φυτού και συσσωρεύεται κατά τη διάρκεια φυσιολογικών διεργασιών, όπως η δημιουργία των σπόρων και η μεταφορά αζώτου. Επίσης, η ασπαραγίνη συσσωρεύεται σε περιόδους στρες, όπου υπάρχει ανεπάρκεια ιχνοστοιχείων, ξηρασία, υψηλή αλατότητα, έκθεση σε τοξικά μέταλλα ή επιθέσεις παθογόνων (Lea και συν., 2007). Μία πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι η χρήση αζωτούχων λιπασμάτων κατά την καλλιέργεια σιταριού έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση ελεύθερων αμινοξέων και πρωτεΐνης, άρα και της ασπαραγίνης (Claus και συν., 2006).

Ένας ακόμη παράγοντας που σχετίζεται με τη συγκέντρωση της ασπαραγίνης στις τροφές είναι οι πρώτες ύλες και οι παράμετροι επεξεργασίας τους. Η ένωση διττανθρακικό αμμώνιο (NH_4HCO_3) βρέθηκε ότι αυξάνει τη σύνθεση ασπαραγίνης εργαστηριακά και πρακτικά (Amrein και συν., 2004; Weisshaar, 2004). Το NH_4HCO_3 αυξάνει τη σύνθεση των α-δικαρβονυλίων από τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη. Η παραγωγή γλυκοξέως από τη γλυκόζη ή τη φρουκτόζη είναι μεγαλύτερη στο NH_4HCO_3 , παρά στο HCO_3^- (Amrein και συν., 2006). Τμήματα σακχάρων όπως το γλυκοξυ, οι γλυκεραλδεΐδες κ.α. σχηματίζουν πολύ περισσότερα μόρια ακρυλαμιδίου όταν αντιδρούν με την ασπαραγίνη υπό ήπιες συνθήκες, σε σύγκριση με τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη.

Σε πολλές έρευνες διερευνήθηκε μια σειρά προ-επεξεργασίας πρώτων υλών που θα μπορούσαν να μετριάσουν το σχηματισμό ακρυλαμιδίου. Η μείωση του pH του τροφίμου εμποδίζει την πυρηνόφιλη προσθήκη ασπαραγίνης με μια καρβονυλική ένωση, αποτρέποντας το σχηματισμό της αντίστοιχης βάσης Schiff, ενός βασικού ενδιάμεσου στην αντίδραση Maillard και στο σχηματισμό ακρυλαμιδίου (Rydberg και συν., 2003; Kita και συν., 2004; Pedreschi και συν., 2007).



Διάγραμμα 1. Ο σχηματισμός ακρυλαμιδίου ως συνάρτηση του pH στο σύστημα μοντέλο πατάτας, που θερμαίνεται στους 170 ° C για 6 λεπτά (Frédéric Mestdagh και συν., 2008).

Οι Frédéric Mestdagh και συνεργάτες (2008) μελέτησαν την επίδραση του pH στη σύσταση του ακρυλαμιδίου στις πατάτες και στο παραπάνω Διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματά τους. Ο σχηματισμός ακρυλαμιδίου έδειξε ένα βέλτιστο μεταξύ pH 7 και 7,5, το οποίο ήταν ελαφρώς χαμηλότερο σε σύγκριση με προηγούμενες μελέτες όπου ελήφθη ένα βέλτιστο pH περίπου 8 (Rydberg και συν., 2003). Επιπλέον, μια

σαφής μείωση της περιεκτικότητας σε ακρυλαμίδιο παρατηρήθηκε κατά την οξίνιση της μήτρας σε σκόνη πατάτας, το οποίο συμφωνεί και με άλλες μελέτες (Kita και συν., 2004; Rydberg και συν., 2003).

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας, που συνδέεται και με το pH είναι η ενεργότητα νερού. Σε μελέτες που έχουν γίνει, έχει αποδειχθεί ότι η συνολική ποσότητα νερού που υπάρχει στα τρόφιμα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την περιεκτικότητα σε ακρυλαμίδιο. Έχει διαπιστωθεί ότι το ακρυλαμίδιο σχηματίζεται σε τρόφιμα με ενεργότητα νερού (a_w) μεταξύ 0,4 και 0,8. Όταν η ενεργότητα του νερού είναι $<0,4$, η περιεκτικότητα σε ακρυλαμίδιο μειώνεται (Gökmen V., Şenyuva H.Z., 2007).

Η ενεργότητα του νερού και η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι 2 παράμετροι που συνδέονται μεταξύ τους αλλά και με το pH. Βασιζόμενοι, λοιπόν σε αυτούς τους 2 παράγοντες, μελετήθηκε σε έρευνες η επίδραση της περιεκτικότητας υγρασίας του τροφίμου και αποδείχθηκε ότι, τα τρόφιμα με περιεκτικότητα σε υγρασία $<5\%$ είναι πιο πιθανό να ακολουθήσουν την αντίδραση Maillard και να σχηματίσουν ακρυλαμίδιο (Gökmen V., Şenyuva H.Z., 2007).

Η περιεκτικότητα σε ακρυλαμίδιο επηρεάζεται επίσης από τις κλιματολογικές συνθήκες στις οποίες παράγεται το τρόφιμο. Για παράδειγμα στην πατάτα έχει αποδειχθεί ότι οι θερμές καιρικές συνθήκες (πάνω από 25°C - 30°C) και τα ψυχρά κλίματα (κάτω από 8°C - 12°C) τείνουν να αυξάνουν την περιεκτικότητα σε σάκχαρα και στη συνέχεια να αυξάνουν τον σχηματισμό ακρυλαμιδίου κατά το τηγάνισμα (Kumar D., Singh BP., Kumar P., 2004). Επομένως, προτείνεται η βέλτιστη θερμοκρασία για την καλλιέργεια πατάτας να κυμαίνεται μεταξύ 15°C και 20°C . Παράλληλα σε έρευνες για προϊόντα ψησίματος, αποδείχθηκε ότι απαιτείται θερμοκρασία 120°C ή υψηλότερη για το

σηματισμό ακρυλαμιδίου. Ωστόσο, υπάρχουν πρόσφατες αναφορές που επιβεβαιώνουν ότι αυτή η ένωση μπορεί να σχηματιστεί σε θερμοκρασίες κάτω των 100°C, ιδιαίτερα σε διαδικασίες ξήρανσης στους 65 - 130°C (Eriksson και Karlsson, 2005; Biedermann και Grob., 2003).

Η περιεκτικότητα ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα, σχετίζεται επίσης με τη θερμοκρασία αποθήκευσης των ιδίων τροφίμων. Για παράδειγμα, στην αποθήκευση πατάτας, οι θερμοκρασίες αποθήκευσης 8°C ή χαμηλότερα οδηγεί σε φαινόμενο που ονομάζεται «χαμηλής θερμοκρασίας γλύκανση», το οποίο προκαλεί μεγάλη μείωση της περιεκτικότητας σε ζάχαρη και ενίσχυση της καστανής χρωστικής κατά το τηγάνισμα, δηλαδή ,σύμφωνα με αυτά που αναλύθηκαν προηγουμένως ως προς το σχηματισμό ακρυλαμιδίου, οδηγεί σε υψηλότερες ποσότητες ακρυλαμιδίου (Chuda Y, Ono H, Yada H, και συν., 2003). Οπότε, η πατάτα που οδηγείται προς θερμική επεξεργασία, πρέπει να φυλάσσεται στους 8°C έως 12°C για να αποφευχθεί αυτή η έκρηξη στη μείωση της περιεκτικότητας σε ζάχαρη (De Wilde T., De Meulenaer B., Mestdagh F., Verhe R, και συν., 2006). Σε έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε προϊόντα ψησίματος, αναφέρεται ότι ο παρατεταμένος χρόνος αποθήκευσης και θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες (υψηλότερες από 120°C) μειώνει την περιεκτικότητα σε ακρυλαμίδιο. Ο τύπος της αντίδρασης που ευθύνεται για αυτήν την εξαφάνιση είναι ακόμα ασαφής.

Η θερμοκρασία έχει μεγάλο ρόλο και κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του τροφίμου. Για παράδειγμα, για τη τηγανισμένη πατάτα, η θερμοκρασία και ο χρόνος τηγανίσματος έχουν αποδειχθεί ότι επηρεάζουν σημαντικά την ποσότητα ακρυλαμιδίου που σχηματίζεται και θεωρούνται οι πιο κρίσιμοι παράγοντες που επηρεάζουν την περιεκτικότητά της σε προϊόντα της. Έχει αποδειχθεί ότι υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερη διάρκεια θερμικής επεξεργασίας κατά το τηγάνισμα της πατάτας,

συνδέονται με υψηλότερη περιεκτικότητα σε ακρυλαμίδιο (Gökmen V., Şenyuva H.Z., 2007).

Η παρατεταμένη θέρμανση τείνει να μειώσει την περιεκτικότητα ακρυλαμιδίου σε ξηρά συστήματα. Σε πολλά άλλα συστήματα, έχει αναφερθεί η ίδια εξάρτηση από το χρόνο. Αυτό υποδεικνύει ότι το ακρυλαμίδιο αντιδρά περαιτέρω ή/και αποβάλλεται μέσω εξάτμισης. Ωστόσο, σε χαμηλές θερμοκρασίες, η μείωση του ακρυλαμιδίου με την αύξηση του χρόνου ψησίματος δεν συμβαίνει ακόμη και σε ξηρά συστήματα. Αυτό ενισχύει την υπόθεση ότι οι διαφορές μεταξύ ξηρών συστημάτων και εκείνων που περιέχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία οφείλονται στην εξάτμιση του νερού και στη μείωση της αποτελεσματικής θερμοκρασίας. Επιπλέον, ο ρυθμός αποβολής του ακρυλαμιδίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία (ταχύτεροι ρυθμοί σε υψηλότερες θερμοκρασίες) (Wenzl T., De La Calle MB, Anklam E., 2003).

Το έργο HEATOX διερεύνησε τις επιπτώσεις της χρήσης ατμού κατά το τελευταίο μέρος του ψησίματος, για προϊόντα ψησίματος. Οι παράμετροι ψησίματος αναφοράς ήταν 200°C για 20 λεπτά. Αυτό συγκρίθηκε με το ψήσιμο όταν εισήχθη ατμός μετά από 5, 10 ή 15 λεπτά ψησίματος. Τόσο ο ατμός όσο και η «πτώση της θερμοκρασίας» (δηλαδή μείωση της θερμοκρασίας ψησίματος στο τελευταίο στάδιο ψησίματος) μείωσαν σημαντικά τα επίπεδα ακρυλαμιδίου στο τελικό προϊόν. Με το ψήσιμο στον ατμό, ήταν δυνατό να βρεθούν συνθήκες που έδωσαν ψωμί του ίδιου χρώματος με αυτό που επιτυγχάνεται με το παραδοσιακό ψήσιμο, αλλά με σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα ακρυλαμιδίου. Ωστόσο, με το ψήσιμο σε θερμοκρασία πτώσης, αν και τα επίπεδα ακρυλαμιδίου μειώθηκαν, το χρώμα του ψωμιού ήταν πιο ανοιχτό. Χρησιμοποιώντας αισθητηριακή ανάλυση, αποδείχθηκε ότι ήταν δυνατό να ψηθεί ψωμί (χρησιμοποιώντας ατμό κατά τα τελευταία 5 λεπτά) που δεν διέφερε σημαντικά από τον έλεγχο ως προς

την οσμή, την εμφάνιση, την υφή και τη γεύση, αλλά με 40% χαμηλότερο επίπεδο ακρυλαμιδίου.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση ακρυλαμιδίου είναι η προσθήκη αντιοξειδωτικών. Σε μοντέλα που δοκιμάστηκαν πολλά αντιοξειδωτικά διαπιστώθηκε ότι συγκεκριμένα αντιοξειδωτικά από βότανα μπορούν να επιτύχουν τη μείωση της σύνθεσης ακρυλαμιδίου, όπως το δενδρολίβανο, το πράσινο τσάι και τα φύλλα μπαμπού (Zhang & Zhang, 2007). Τέλος, ένα φαινολικό αντιοξειδωτικό που υπάρχει στο παρθένο ελαιόλαδο, η ένωση διυδροξυφαινόλικου προτείνεται ως στρατηγική μείωσης της σύνθεσης ακρυλαμιδίου στις τηγανητές πατάτες (Napolitano και συν., 2008). Αντίστοιχα ανιχνεύτηκαν και τα φλαβονοειδή επικατεχίνη και επιγαλοκατεχίνη, τα οποία μειώνουν τη δημιουργία ασπαραγίνης και γλυκόζης σε μοντέλο μελέτης (Hedegaard και συν., 2008).

Γενικά, από το 2002, επιστήμονες από όλο τον κόσμο σε συνεργασία με οργανισμούς όπως ο FAO και ο ΠΟΥ εργάζονται με διαφορετικούς τρόπους για να μειώσουν τα επίπεδα ακρυλαμιδίου σε τρόφιμα που καταναλώνονται συνήθως, όπως προϊόντα πατάτας και δημητριακών (ECSCF, 2002). Σε άλλα τρόφιμα η σύσταση του ακρυλαμιδίου δεν είναι τόσο μεγάλη για να μπορέσει να μειωθεί ή/και να προκαλέσει σοβαρά θέματα υγείας. Επίσης σε τρόφιμα όπως ο καφές, η μείωση του ακρυλαμιδίου δεν είναι εφικτή σε μεγάλο βαθμό αν και ακόμα είναι υπό μελέτες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μέθοδοι περιορισμού της σύνθεσης ακρυλαμιδίου

Η υψηλή συγκέντρωση ακρυλαμιδίου στα αμυλούχα τρόφιμα, όπως στα πατατάκια και τις τηγανιτές πατάτες (ECSCF, 2002) παρείχαν τα πρώτα δεδομένα για τη μελέτη της σύνθεσης της ένωσης σε οργανικές ενώσεις κατά τη μαγειρική διαδικασία. Ταυτόχρονα, η μελέτη των διαδικασιών σύνθεσης του ακρυλαμιδίου έθεσαν το ερώτημα της απομάκρυνσης της ουσίας από τις τροφές ή του περιορισμού της σύνθεσής της κατά τη μαγειρική διαδικασία.

Για να δοθεί μία επαρκής απάντηση στο παραπάνω ερώτημα, ακολούθησε μία σειρά αρκετών και συνεχόμενων μελετών που διερεύνησαν και συνεχίζουν να διερευνούν την πιθανότητα ελαχιστοποίησης των επιπέδων ακρυλαμιδίου στα τελικά προϊόντα των τροφών.

3.1 Τρόποι για έλεγχο ή παρεμπόδιση ακρυλαμιδίου στην αντίδραση Maillard

1. Προσθήκη χημικών ουσιών που συναγωνίζονται την αμινομάδα, προς το σχηματισμό ομοιοπολικών προϊόντων με το καρβονύλιο του σακχάρου, όπως είναι η κυστεΐνη που σχηματίζει θυζολιδίνη. Η μέθοδος αυτή ακόμη εξετάζεται.
2. Απομάκρυνση των υδατανθράκων που προσβάλλονται, μέσω διάλυσης ή με ενζυμική δράση. Είναι ένας τρόπος που δεν χρησιμοποιείται σε πολλά τρόφιμα.
3. Προσθήκη χημικών ουσιών που μπλοκάρουν την καρβονυλική ομάδα των σακχάρων, όπως είναι τα θειώδη άλατα. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σήμερα.
4. Μείωση του pH.
5. Μείωση της ενεργότητας του νερού (aw). Σε χαμηλότερες τιμές ενεργότητας νερού, παρατηρείται μείωση του ρυθμού.
6. Μείωση της θερμοκρασίας.
7. Απομάκρυνση του O₂ και των μετάλλων ειδικά στις περιπτώσεις που υπάρχει ασκορβικό οξύ (Friedman M. και Mottram D., 2005).

3.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι παρεμπόδισης σύνθεσης ακρυλαμιδίου

Μερικοί από τους τρόπους που παρεμποδίζουν το σχηματισμό του ακρυλαμιδίου όσον αφορά το ψωμί, είναι το μέγεθος της αραίωσης, όπου αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα για την περιεκτικότητα του ακρυλαμιδίου, ενώ σχηματισμός του ακρυλαμιδίου είναι μεγαλύτερος στην κρούστα του ψωμιού, καθώς η θερμοκρασία φθάνει σε υψηλότερες τιμές από ό, τι στην ψίχα του, όπου οι θερμοκρασίες δεν υπερβαίνουν τους 100 °C. Δηλαδή με την παραγωγή ενός μεγαλύτερου σε μέγεθος ψωμιού μπορούμε να επιτύχουμε μείωση της μέσης περιεκτικότητας του ακρυλαμιδίου λόγω της αραίωσης που προκαλείται από τη μείωση της αναλογίας της επιφάνειας προς τον όγκο. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι, η θερμοκρασία αλλά και ο χρόνος ψησίματος είναι καθοριστικοί παράγοντες για το σχηματισμό ακρυλαμιδίου (FDE, 2011). Ακόμη, μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι ένας άλλος τρόπος μείωσης του ακρυλαμιδίου κατά 50% είναι η παρατεταμένη ζύμωση της ζύμης (1 ώρα μετά) (Forstova και συν., 2014).

Όσον αφορά τους διάφορους τύπους μπισκότων, η αύξηση του ακρυλαμιδίου επηρεάζεται από τον τύπο αλεύρου που χρησιμοποιείται. Δηλαδή, η προσθήκη αλεύρου ολικής άλεσης και πίτουρων αυξάνει τη συγκέντρωση του ακρυλαμιδίου σε σύγκριση με ένα απλό αλεύρι (Friedman M. και Mottram D., 2005).

Επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον υπάρχει για την αντικατάσταση των συνθετικών αντιοξειδωτικών και των τεχνητών προσθέτων στα τρόφιμα από φυσικά αντιοξειδωτικά. Δεδομένου ότι τα φυσικά αντιοξειδωτικά προέρχονται από φυσικές πηγές, δίνουν αδιαμφισβήτητη ασφάλεια στους καταναλωτές και το πλεονέκτημα να προστίθενται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Παράδειγμα τέτοιων προϊόντων είναι το εκχύλισμα δενδρολίβανου, το οποίο είναι εξίσου αποτελεσματικό σε σύγκριση με άλλα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για τη συντήρηση των τροφίμων (Xua και συν., 2014). Επιπρόσθετα εκχυλίσματα είναι η μέντα, το κύμινο και ο γλυκάνισος, τα οποία συμβάλλουν στη μείωση του ακρυλαμιδίου κατά 75%, 73% και 69% αντίστοιχα (Xu και συν., 2013; Huang M., Jiao J., Wang J., Xia Z., Zhang Y., 2018).

Όσον αφορά τους τρόπους μείωσης του ακρυλαμιδίου κατά το μαγείρεμα, βρέθηκε ότι το τηγάνισμα υπό κενό μειώνει αποτελεσματικά το σχηματισμό ακρυλαμιδίου (έως 94%) σε πατατάκια, χωρίς να επηρεάσει τα χαρακτηριστικά του χρώματος και της υφής σε σύγκριση με δείγματα, τα οποία έχουν τηγανιστεί υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Αυτό, είναι αποτέλεσμα των χαμηλότερων θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος υπό κενό. Επιπλέον, με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνουμε τη μείωση της πρόσληψης ελαίου σε μεγάλο βαθμό στα τηγανιτά τρόφιμα και σνακ σε σύγκριση με το τηγάνισμα υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες (Anese και συν., 2013).

Όσον αφορά τα πατατάκια, τα οποία έχουν τηγανιστεί με μη επεξεργασμένα έλαια βρέθηκε ότι περιέχουν υψηλότερα επίπεδα ακρυλαμιδίου σε σύγκριση με τα πατατάκια που έχουν τηγανιστεί με εξευγενισμένα ή επεξεργασμένα έλαια. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση των οξειδωμένων προϊόντων ή/και των πρόδρομων ενώσεων καρβονυλίου με τη μέθοδο του ραφινάρισματος (Friedman M. και Mottram D., 2005). Ακόμη, ένας τρόπος παρεμπόδισης του ακρυλαμιδίου είναι τα τεμαχισμένα κομμάτια πατάτας να ξεραθούν πριν το τηγάνισμα, ώστε να μειωθεί η ποσότητα απορρόφησης λαδιού. Η μέθοδος αυτή προσφέρει την ανάγκη μικρότερου χρόνου τηγανίσματος, αλλά με την ίδια ποιότητα προϊόντος, όσον αφορά το χρώμα και την τραγανότητα.

Επιπλέον έχουν γίνει προσπάθειες ώστε να βρεθούν πιθανές τεχνολογικές παρεμβάσεις για τη μείωση των επιπέδων του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα. Αυτές περιλαμβάνουν διεργασίες που αφορούν την παρεμπόδιση της αντίδρασης Maillard αλλά και τον έλεγχο της τυποποίησης. Επίσης έχει διερευνηθεί η εφαρμογή χαμηλής πίεσης για τη μείωση των επιπέδων ακρυλαμιδίου. Όμως το κενό μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για την αφαίρεση ακρυλαμιδίου είτε, για να παρεμποδιστεί ο σχηματισμός του.

Στην πρώτη περίπτωση (αφαίρεση ακρυλαμιδίου) εφαρμόζεται κενό στο τελικό προϊόν, δηλαδή όταν έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία μαγειρέματος, προκειμένου να απομακρυνθεί το ήδη διαμορφωμένο ακρυλαμίδιο. Η διαδικασία αυτή επέτρεψε την απομάκρυνση μεγάλης ποσότητας ακρυλαμιδίου από μπισκότα και πατατάκια αφού προηγουμένως είχαν ενυδατωθεί σε υψηλή περιεκτικότητα νερού. Το κενό επίσης μπορεί να εφαρμοστεί και κατά τη διαδικασία της θέρμανσης με στόχο την ελαχιστοποίηση του ακρυλαμιδίου. (Anese και συν., 2013).

Ένας άλλος τρόπος μείωσης της περιεκτικότητας του ακρυλαμιδίου και συγκεκριμένα στα άλευρα είναι η προσθήκη γαλακτικού οξέος, αλλά και η αντικατάσταση του όξινου ανθρακικού αμμωνίου ως παράγοντα αύξησης. Πιο συγκεκριμένα, σε ομογενοποιημένο δείγμα πατάτας, το οποίο είχε θερμανθεί στο φούρνο προστέθηκαν ελεύθερα αμινοξέα με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα του ακρυλαμιδίου να μειωθεί περισσότερο από όλα τα

αμινοξέα που δοκιμάστηκαν (γλυκίνη, αλανίνη, λυσίνη, γλουταμίνη και γλουταμινικό οξύ) με εξαίρεση την ασπαραγίνη (Friedman M. και Mottram D., 2005). Αλλά και η μείωση της ασπαραγίνης συμβάλλει στην παρεμπόδιση του σχηματισμού του ακρυλαμιδίου.

Αυτό επιτυγχάνεται με:

- Την επιλογή των ποικιλιών (π.χ πατάτας, δημητριακών) που περιέχουν χαμηλότερα επίπεδα ασπαραγίνης.
- Την εξάλειψη των ενζύμων τα οποία ελέγχουν τη βιοσύνθεση της ασπαραγίνης καταστέλλοντας τα γονίδια που τα κωδικοποιούν.
- Υδρόλυση της ασπαραγίνης σε ασπαρτικό οξύ από οξύ και/ή ασπαραγινάση/αμιδάση.
- Μετατροπή της ασπαραγίνης σε N-ακετυλασπαραγίνη μέσω ακετυλίωσης. (Keramat και συν., 2010; Keramat και συν., 2011).

Επιπρόσθετοι τρόποι μείωσης του ακρυλαμιδίου σε πατάτες και τσιπς είναι αφού κοπούν οι πατάτες σε λωρίδες να εμβαπτιστούν σε διάλυμα ασπαραγινάσης, με αποτέλεσμα τη μείωση του ακρυλαμιδίου κατά 60-90%. Αλλά και η εμβάπτισή τους σε απεσταγμένο νερό και διάλυμα κιτρικού οξέος μειώνει το σχηματισμό ακρυλαμιδίου μετά το τηγάνισμα.

Επιπρόσθετα η διαβροχή των τσιπς πατάτας με διάλυμα οξικού οξέος για εξήντα λεπτά στους 20°C πριν από το τηγάνισμα καταλήγει σε μείωση του ακρυλαμιδίου κατά 90% (Xua και συν., 2014). Τέλος από μελέτες που έγιναν, βρέθηκε ότι οι φαινολικές ενώσεις, οι οποίες δεν περιέχουν αλδεϋδικές ομάδες στις δομές τους, συμβάλλουν στη μείωση του ακρυλαμιδίου.

Έχει αναφερθεί ότι το pH είναι ένα μέσο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο του σχηματισμού ακρυλαμιδίου σε ορισμένα προϊόντα διατροφής. Αυτό βασίζεται στο γεγονός ότι η αρχική αντίδραση άμινο-καρβονύλιο παρεμποδίζεται λόγω της πρωτονίωσης της αμινομάδας σε χαμηλό pH (Blank και συν., 2005).

Οι προαναφερόμενες μέθοδοι παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα. Για αυτό, η μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται περισσότερο μέχρι σήμερα με βάση τις βιοχημικές διαδικασίες της αντίδρασης Maillard, είναι η προσθήκηθειωδών αλάτων για τη

παρεμπόδιση του ενζυμικού μαυρίσματος στα τρόφιμα. Οι προηγούμενες προσεγγίσεις αφορούν κυρίως λύσεις που σχετίζονται με τη παρεμπόδιση της αντίδρασης. Επιπρόσθετα αναζητούνται λύσεις που στηρίζονται στην πρόληψη δημιουργίας ακρυλαμιδίου μέσω της παρεμπόδισης σχηματισμού των αντιδρώντων ουσιών ασπαραγίνης και σακχάρων. Οι λύσεις αυτές αφορούν τεχνικές μοριακής γενετικής, κλασσικής βελτίωσης ποικιλιών ή καλλιεργητικές τεχνικές.

3.3 Εφαρμογές της γενετικής μηχανικής για τον περιορισμό του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα

Ομάδες γονιδίων ελέγχουν το σχηματισμό σακχάρων και πρωτεϊνών μέσω βιοχημικών ενζυμικών διαδικασιών. Τα γονίδια που κωδικοποιούν τα ένζυμα αυτά είναι πιθανοί στόχοι για γενετική τροποποίηση.

Η μείωση της έκφρασης του γονιδίου συνθετάση ασπαραγίνης με παρεμβολή RNA (RNAi), έχει ήδη δειχθεί ότι είναι αποτελεσματική στη μείωση του σχηματισμού ακρυλαμιδίου σε πατάτα (Rommens και συν., 2008). Επιπρόσθετα και οι ομάδες των γονιδίων SnRK1 και GCN2 αποτελούν στόχους για γενετικές τροποποιήσεις που επηρεάζουν τον τελικό σχηματισμό ακρυλαμιδίου μέσω του ελέγχου πρόδρομων ουσιών. Διαγονιδιακές σειρές που υπερεκφράζουν τα SnRK1 περιέχουν μέχρι και 83% λιγότερη γλυκόζη και 30% περισσότερο άμυλο (McKibbin και συν., 2006). Η υπερέκφραση ενός άλλου παράγοντα μεταβολικών διεργασιών, των γονιδίων GCN2, έχει δειχθεί ότι μειώνουν σημαντικά την έκφραση του γονιδίου συνθετάση της ασπαραγίνης (Byrne και συν., 2012). Ειδικότερα, υπέρ-έκφραση του GCN2 επιτρέπει τον έλεγχο της συγκέντρωσης ελεύθερων αμινοξέων για τη βελτίωση της διατροφικής ασφάλειας σε ψήσιμο φούρνου και τηγάνισμα σε πρώτες ύλες, όπως το σιτάρι, το καλαμπόκι και οι πατάτες.

Οι λύσεις με βάση τη γενετική μηχανική έχουν το πλεονέκτημα της ταχύτητας και της αποτελεσματικότητας ως προς την επίτευξη των επιδιωκόμενων στόχων. Παρ' όλα αυτά, σε πολλές χώρες, λόγω της νομοθεσίας για χρήση ΕΤΟ (γενετικών τροποποιημένων οργανισμών), οι γενετικά τροποποιημένες ποικιλίες για χαμηλό

ακρυλαμίδιο δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται. Αντίθετα, καλλιεργητικές τεχνικές και κλασικά βελτιωμένες ποικιλίες αποτελούν μια εναλλακτική προσέγγιση για μείωση πρόδρομων ουσιών που συντελούν στο σχηματισμό ακρυλαμιδίου και αναλύονται περαιτέρω.

Κεφάλαιο 4. Ακρυλαμίδιο και υγεία

Το ακρυλαμίδιο απαντάται σε πολλά είδη τροφών, αλλά όπως έχει ήδη αναφερθεί, η συγκέντρωσή του είναι υψηλότερη σε αμυλούχες τροφές που ψήνονται, τηγανίζονται ή τηγανίζονται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Εκτός από αυτήν την κατηγορία τροφών, το πόσιμο νερό αποτελεί μία από τις κύριες πηγές έκθεσης του οργανισμού σε ακρυλαμίδιο, καθώς χρησιμοποιείται στον καθαρισμό του πόσιμου νερού ως παράγοντας κροκίδωσης. Το ακρυλαμίδιο απαντάται επίσης στο κακάο, στον καφέ και στα ψημένα αμύγδαλα. Άλλες πηγές πρόσληψης ακρυλαμιδίου είναι η κατανάλωση καφέ και το κάπνισμα (Erkekoglu P. και Baydar T., 2014).

Σε μικρές δόσεις, το 50% του ακρυλαμιδίου μεταβολίζεται σε μεταβολίτη που αντιδρά με το DNA, το γλυκιδαμίδιο, από την αντίδραση οξειδωσης που διαμεσολαβείτε από το κυτόχρωμα 2E1. Παρόλα αυτά, αν και η μετατροπή του ακρυλαμιδίου σε γλυκιδαμίδιο γίνεται εύκολα και σε υψηλές δόσεις, μόνο το 13% του ακρυλαμιδίου μπορεί να βιομετασχηματιστεί σε γλυκιδαμίδιο (Erkekoglu P. και Baydar T., 2014).

Το γλυκιδαμίδιο μπορεί να μεταβολιστεί από την υδρολάση του εποξειδίου και οι δύο ενώσεις [ακρυλαμίδιο και γλυκιδαμίδιο] μπορούν να συζευχθούν με τη δισμουτάση της γλουταθειόνης (Dybing E. και Sanner T., 2003). Τα αποτελέσματα διαφορετικών ερευνών υποστηρίζουν την άποψη ότι το ακρυλαμίδιο από μόνο του δε μπορεί να δράσει ως γενετοξικός παράγοντας σε αναμενόμενα επίπεδα έκθεσης από το φαγητό. Η μεταβολική σύνθεση του γλυκιδαμιδίου είναι απαραίτητη για να παρατηρηθεί γενετοξική δραστηριότητα από την ουσία (Baum και συν., 2005). Συνεπώς, είναι κατανοητό ότι το γλυκιδαμίδιο δρα ως ο τελικός γενετοξικός μεταβολίτης του ακρυλαμιδίου, καθώς βρέθηκε ότι δημιουργεί σύμπλοκα με τις πουρίνες του DNA (στο

N7 της γουανίνης και στο N3 της αδενίνης) επάγοντας τη δημιουργία μικροπυρηνίσκων σε διαφορετικά όργανα ποντικών που μελετήθηκαν (Paulsson και συν., 2003).

Το ακρυλαμίδιο είναι μία πιθανή, καλά οργανωμένη νευροτοξίνη που επηρεάζεται το κεντρικό και περιφερικό νευρικό σύστημα (ΚΝΣ και ΠΝΣ). Η σημασία της τοξικής του επίδρασης εξαρτάται από τη διάρκεια της έκθεσης ενός ατόμου και από τη δόση στην οποία εκτίθεται. Μόνο το μονομερές του ακρυλαμιδίου είναι τοξικό, ενώ τα πολυμερή του ακρυλαμιδίου είναι μη τοξικά. Οι νευροτοξικές ιδιότητες του ακρυλαμιδίου έχουν μελετηθεί κυρίως επειδή είναι και οι μόνες τοξικές επιδράσεις που έχουν βρεθεί σε ανθρώπους που βρίσκονται σε επικίνδυνα εργασιακά περιβάλλοντα, αλλά και σε πειραματικά μοντέλα ζώων (Erkekoglu P. και Baydar T., 2014).

Το ακρυλαμίδιο ανήκει σε μία μεγάλη κλάση δομικά όμοιων τοξικών χημικών στα οποία εκτίθενται συχνά οι άνθρωποι. Παρόλο που η νευροτοξικότητα που ανιχνεύεται παρουσία ακρυλαμιδίου αποτελεί καθαρή συνέπεια της έκθεσης των ανθρώπων στο ακρυλαμίδιο απευθείας, σε μελέτες που περιλαμβάνουν ασθενείς, η έκθεση σε άλλα αλκένια τύπου 2, όπως η ακρολεΐνη ή η μεθυλ-βινυλ-κετόνη σχετίζονται κυρίως με τοξικότητα στο αναπνευστικό, στο ήπαρ και στην ουροδόχο (Erkekoglu P. και Baydar T., 2014).

Αυτή η τοξικολογική διαφορετικότητα σχετίζεται με τις σχετικές διαφορές στην ηλεκτρονιοφιλική αντιδραστικότητα και την προκύπτουσα επίδραση στην κατανομή του κάθε ιστού (Rozman KK. και Klaassen CD., 2001). Η ακρολεΐνη και το N-εθυλμαλεΐδιο (ένα αλκένιο τύπου 2, το οποίο δρα ως μη αναστρέψιμος αναστολέας των πεπτιδασών της κυστεΐνης) είναι ιδιαίτερα ηλεκτρονιόφιλα και έχουν τη δυνατότητα να δημιουργούν συσσωματώματα με σουλφυδρικές ομάδες θειολικού. Για τα δραστικά

αλκένια τύπου 2, στην ακόλουθη συστημακή μέθη, παρατηρείται αρχικά μία γρήγορη δημιουργία πρωτεϊνικών συσσωματωμάτων, ενώ το φαινόμενο αυτό μειώνει την κατανομή των ουσιών στους ιστούς. Τα τοξικά αποτελέσματα των αλκενίων τύπου παρατηρούνται στο σημείο απορρόφησης (Barber και συν., 2001). Αντίθετα, το ακρυλαμίδιο, το οποίο είναι ασθενές, υδατοδιαλυτό ηλεκτρονιόφιλο, δημιουργεί συσσωματώματα θειολικού με μικρότερη ταχύτητα. Συνεπώς, είναι λιγότερο ευαίσθητο σε ανατροφοδοτικούς μηχανισμούς που έχουν ως στόχο να το περιορίσουν μέσα στον ιστό και έχει καλύτερη κατανομή όγκου, η οποία περιλαμβάνει το ΚΝΣ (LoPachin και συν., 2007; Pruser KN. και Flynn NE., 2011).

4.1 Η σχέση του ακρυλαμιδίου και της νευροτοξικότητας

Αρχικά, υπάρχουν αρκετές μελέτες που προσπάθησαν να μελετήσουν τη σχέση της προσλαμβανόμενης δόσης ακρυλαμιδίου και της νευροτοξικότητας σε διάφορα ζωικά μοντέλα (Carere A., 2006; Besaratinia και Pfeifer, 2007; Dourson και συν., 2008; National Toxicology Program., 2005). Σύμφωνα με αυτές τις αναφορές, δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των θηλαστικών που έχουν μελετηθεί η θανατηφόρος δόσης από τους στόματος σε ποντικούς είναι 107–251 mg/kg, σε ποντίκια γουϊνέας είναι 150–180 mg/kg και σε μύες 107–170 mg/kg, ενώ αυξάνεται με το αυξανόμενο μέγεθος του θηλαστικού (National Toxicology Program., 2005).

Ο Π.Ο.Υ. δηλώνει ότι το ακρυλαμίδιο ανήκει σε μία ομάδα χημικών που δεν έχουν καθορισμένο κατώφλι δραστηριότητας, το οποίο σημαίνει ότι ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, η ουσία μπορεί να είναι επικίνδυνη για το άνθρωπο. Η επικινδυνότητα αυτή μπορεί να υπάρχει σε μικρό βαθμό, αλλά σίγουρα δεν απουσιάζει, σε όποια ποσότητα και να καταναλωθεί το χημικό (Erkekoglu P. και Baydar T., 2014).

Το 2002, ο ΠΟΥ και ο Οργανισμός Τροφίμων και Αγροτικών προϊόντων εξέδωσαν μία αναφορά για τους κινδύνους υγείας του ακρυλαμιδίου που καταναλώνεται με την τροφή. Η συνηθέστερη ποσότητα που μπορεί να προκαλέσει νευροτοξικότητα ονομάζεται μη-παρατηρούμενη-δυσμενής-επίδραση ή NOAEL (no-observable-adverse-effect-level) και υπολογίζεται στο 0,5 mg/kg/μέρα στα ζώα και το χαμηλότερο επίπεδο παρατηρούμενης δυσμενούς επίδρασης υπολογίζεται στα 2 mg/kg/ μέρα (FAO/WHO, 2002).

Τα προτεινόμενα επιβλαβή επίπεδα που δόθηκαν για το ακρυλαμίδιο σημαίνουν ότι μία γυναίκα που ζυγίζει 60 kg μπορεί να καταναλώσει με ασφάλεια 30 mg ακρυλαμιδίου την ημέρα. Ένας άνδρας βάρους 82 kg μπορεί να καταναλώσει 41 mg ακρυλαμιδίου την ημέρα με ασφάλεια (FAO/WHO, 2002). Αντίθετα, εάν χρησιμοποιηθεί η ίδια αναλογία για να υπολογιστεί η ασφαλής ποσότητα κατανάλωσης σε παιδιά, τότε με μέσο όρο 9 kg, το παιδί μπορεί να καταναλώσει ασφαλώς 4,5mg ακρυλαμιδίου την ημέρα (Erkekoglu P. και Baydar T., 2014).

Υπάρχουν αρκετά δεδομένα και μελέτες που υποστηρίζουν τις νευρολογικές επιδράσεις του ακρυλαμιδίου στους ανθρώπους (LoPachin RM., 2004; Müller και συν., 2008; LoPachin και συν., 2002; LoPachin και συν., 2003; Deng και συν., 1993; Müller και συν., 2015; LoPachin και συν., 2012). Τα δεδομένα των νευρολογικών επιδράσεων έχουν παρατηρηθεί μετά από χορήγηση δόσεων από στόματος των 126 mg/kg σε ποντίκια και σε κουνέλια και σε 100 mg/kg σε σκύλους (Konings και συν., 2003). Η παρατηρούμενη νευροτοξικότητα χαρακτηρίζεται από συμπτώματα αταξίας, σκελετικής αδυναμίας και μούδιασμα των χεριών και των ποδιών. Τα συμπτώματα αυτά παράγονται από υποχρόνια, χαμηλών επιπέδων επαγγελματική έκθεση ανθρώπων σε ακρυλαμίδιο (Abelli και συν., 1991). Πειραματική μέθη με ακρυλαμίδιο συσχετίζεται

με νευρογενή δυσλειτουργία του ΑΝΣ, όπως κατακράτηση ούρων, δυσλειτουργία του αντανακλαστικού της ούρησης και ελαττωματικό έλεγχο των αιμοφόρων αγγείων (Erkekoglu P. και Baydar T., 2014).

Σε επαγγελματικές εγκαταστάσεις, τα νευροτοξικά αποτελέσματα του ακρυλαμιδίου καταγράφηκαν από έναν αριθμό μελετών (LoPachin RM., 2004). Στη μελέτη των Hagmar και συν., 2001, παρατηρήθηκε νευροτοξικότητα σε εργάτες του κατασκευαστικού κλάδου που χρησιμοποιούσαν στεγανωτικό τζελ, το οποίο περιείχε ακρυλαμίδιο. Οι κλινικές ενδείξεις περιλάμβαναν αναστρέψιμη περιφερική νευροπάθεια, η οποία εμφανίζονταν ως τσίμπημα και μούδιασμα των χεριών και των ποδιών, αδύναμα πόδια και απώλεια των αντανακλαστικών των δακτύλων των ποδιών (LoPachin RM., 2002b; LoPachin και συν., 2012). Η επαναλαμβανόμενη έκθεση των εργαστηριακών ζώων σε καθημερινή βάση, παρουσιάζει ομοιότητες με την ανθρώπινη νευροτοξικότητα, όπως τα συμπτώματα αταξίας και μυϊκής αδυναμίας (Erkekoglu P. και Baydar T., 2014). Σε πιθήκους, η επαναλαμβανόμενη ημερήσια έκθεση σε επίπεδα των 0,5 - 50 mg/kg/ημέρα είχε ως αποτέλεσμα μία τριάδα επιδράσεων όπως η μεγάλη αδυναμία συντονισμού της απόστασης των ποδιών κατά την προσγείωση, η αταξία και η μυϊκή αδυναμία στα εμπρόσθια και τα οπίσθια άκρα (Allam και συν., 2011).

Είναι λοιπόν κατανοητό ότι η έκθεση σε ακρυλαμίδιο μπορεί να έχει νευροτοξική δράση για τους ανθρώπους, αλλά και για τα ζώα. Οι νευροτοξικές επιδράσεις σε ανθρώπους όμως, φαίνεται να εμφανίζονται μόνο σε όσους εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα ακρυλαμιδίου. Χαμηλότερα επίπεδα έκθεσης, τα οποία υπολογίζονται από διατροφικές πηγές δε σχετίζονται με άμεση νευροτοξικότητα, αλλά με επιβάρυνση του νευρικού συστήματος μέσω της χρόνιας έκθεσης, δημιουργώντας συσσωρευτικές

επιδράσεις στο ΚΝΣ, που μπορεί να εκδηλωθούν πολλά χρόνια αργότερα (Erkekoglu P. και Baydar T., 2014).

4.2 Η σχέση του ακρυλαμιδίου και διάφορων τύπου καρκίνου

Το ακρυλαμίδιο είναι γνωστό ότι προκαλεί καρκίνο στα ζώα. Κανείς δεν γνωρίζει εάν προκαλεί καρκίνο στον άνθρωπο (Tareke E. και συν., 2000; Tareke E. και συν., 2002). Ο εντοπισμός του σε κοινά φαγητά οδήγησε σε σοβαρές ανησυχίες. Τα ερωτήματα που τίθενται είναι : σε ποιες τροφές ακριβώς περιέχεται, πως είναι δυνατόν να μετρηθούν τα επίπεδα του, τι ποσοστό των ανθρώπων το τρώνε και τι είδους επιπτώσεις έχει στην υγεία μας. Προκειμένου να επιλυθούν τα παραπάνω θέματα, προτάθηκε να ιδρυθεί ένα διεθνές δίκτυο για το φαγητό και το ακρυλαμίδιο.

Σε ότι αφορά τον άνθρωπο, το ακρυλαμίδιο θεωρείται πιθανός καρκινογόνος παράγοντας και κατηγοριοποιείται στο Group 2A της IARC (IARC, 1994) (International Agency for Research on Cancer), με το δεδομένο ότι ακόμη υπάρχουν ανεπαρκή δεδομένα για να καταταγεί η ουσία αυτή στο Group 1 (παράγοντας καρκινογόνος για τον άνθρωπο) αλλά αρκετά δεδομένα που δεικνύουν καρκινογένεση στα ζώα, ούτως ώστε να καταταγεί σε κατηγορία ανώτερη του Group 2B (δυνατός - possible καρκινογόνος παράγοντας για τον άνθρωπο).

Μελέτες που έγιναν σε ανθρώπους οι οποίοι εκτέθηκαν σε ακρυλαμίδιο στο χώρο της εργασίας τους δεν έδειξαν αύξηση σε εμφάνιση όγκων. Εκφράζεται ωστόσο η επιφύλαξη ότι οι μελέτες αυτές δεν ήταν πολύ ακριβείς και εξειδικευμένες ώστε να εντοπίσουν ακόμη και μικρά προβλήματα. Ο επικεφαλής της μελέτης, λέει ότι αυτή δεν είναι η πρώτη φορά που εντοπίζονται καρκινογόνα στο φαγητό, αλλά προσθέτει ότι αυτή είναι η πρώτη φορά που έχουμε να κάνουμε με ένα ενδεχόμενο καρκινογόνο που βρίσκεται σε τόσο υψηλά επίπεδα σε φαγητά που οι άνθρωποι θεωρούσαν ότι είναι αβλαβή.

Είναι γνωστό ότι το ακρυλαμίδιο, λόγω της χημικής του δομής, εμφανίζει δραστηριότητα έναντι διαφόρων βιολογικών μορίων με απόρροια πρόκληση μεταλλάξεων στους οργανισμούς. Εκτεταμένες μελέτες έχουν γίνει σχετικά με τη μεταλλαξιογόνο και την

καρκινογόνο δράση του ακρυλαμιδίου σε βακτήρια, πειραματόζωα. Το ακρυλαμίδιο προκαλεί νευροπάθειες τόσο στον ανθρώπινο οργανισμό όσο και σε πειραματόζωα (Vattem και Shetty, 2003). Μελέτη με ειδική διατροφή σε ποντίκια έδειξε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του ακρυλαμιδίου που βρίσκεται στη τροφή και παραγώγων της αιμογλοβίνης με ακρυλαμίδιο, ενώ το γλυκιδαμίδιο αντιδρά με το DNA.

Κάποιοι ερευνητές πιστεύουν ότι οι έγκυες γυναίκες, καθώς και αυτές που θηλάζουν πρέπει να αποφεύγουν τα τρόφιμα που περιέχουν ακρυλαμίδιο, διότι είναι πιθανό το ακρυλαμίδιο να διαπεράσει στο γάλα που θηλάζουν τα μωρά. Τέλος πρόσληψη μεγάλων ποσών ακρυλαμιδίου, έχει άμεσα ορμονολογικά αποτελέσματα, τα οποία είναι καλύτερα τεκμηριωμένα σε σχέση με τις μελέτες που αφορούν την καρκινογένεση. Με βάση λοιπόν όλα τα παραπάνω, η έκθεση του ακρυλαμιδίου στους ανθρώπους πρέπει να διατηρηθεί όσο τον δυνατόν χαμηλότερη (Friedman, 2003).

Σύμφωνα με έρευνα από τους Tardiff RG. και συν., 2010, για τα όρια ασφαλούς ποσότητας ακρυλαμιδίου που πρέπει να καταναλώνεται καθημερινά από τους ανθρώπους χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο σύγκρισης των εσωτερικών δόσεων του ακρυλαμιδίου και του μεταβολίτη του γλυκιδαμιδίου σε ανθρώπους και ποντικούς. Το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι τα ανεκτά όρια ημερήσιας πρόσληψης για νευροτοξικότητα για το ακρυλαμίδιο είναι 40 $\mu\text{E}/\text{kg}$ – ημέρα, ενώ για καρκίνο το όριο εκτιμήθηκε στα 2,6 και 16 $\mu\text{E}/\text{kg}$ - ημέρα για το ακρυλαμίδιο και το γλυκιδαμίδιο, αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 5. Συμπέρασμα

Από την ανακάλυψη του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα, πολυάριθμες έρευνες για τα ζητήματα που προκύπτουν από αυτό το απροσδόκητο εύρημα ξεκίνησαν και ολοκληρώθηκαν διεθνώς και βρίσκονται ακόμη σε εξέλιξη. Η εμφάνιση, η ανάλυση, οι ποσότητες στα τρόφιμα, οι μηχανισμοί σχηματισμού και η έκθεση σε διαφορετικές χώρες και ηλικιακές ομάδες είναι πλέον κατανοητές. Το ακρυλαμίδιο εμφανίζεται σε τρόφιμα που συνήθως καταναλώνονται σε δίαιτες παγκοσμίως. Σχηματίζεται από την αντίδραση αναγωγικών σακχάρων (π.χ. γλυκόζη ή φρουκτόζη) με το αμινοξύ ασπαραγίνη μέσω της αντίδρασης Maillard, η οποία συμβαίνει κατά τη θερμική επεξεργασία τροφίμων, κυρίως αυτών που προέρχονται από φυτική προέλευση, όπως προϊόντα πατάτας και δημητριακών, πάνω από 120°C (248°F).

Οι τρέχουσες επιδημιολογικές και τοξικολογικές ενδείξεις είναι ανεπαρκείς για να δείξουν ότι οι ποσότητες ακρυλαμιδίου που καταναλώνονται στη συνήθη διατροφή είναι πιθανό να οδηγήσουν σε δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, ιδιαίτερα στον καρκίνο. Παρ' όλα αυτά από το 2002 και μετά, οι προσπάθειες που έγιναν μετά από παράτρηση του Π.Ο.Υ. για μείωση του σχηματισμού ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα έχουν οδηγήσει σε ορισμένες επιτυχίες, αλλά δεν υπάρχει κοινή προσέγγιση που να λειτουργεί για όλα τα τρόφιμα, ενώ αυτή η μείωση σε ορισμένα τρόφιμα πιθανότατα δεν είναι δυνατή.

Συνοψίζοντας μπορούμε να αναφέρουμε τα παρακάτω συμπεράσματα :

- Η εμφάνιση ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα δεν περιορίζεται σε μερικά συγκεκριμένα τρόφιμα ή προϊόντα διατροφής, αλλά περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία τροφίμων κοινών στην καθημερινή διαίτα παγκοσμίως. Παρ' όλα αυτά

το ακρυλαμίδιο βρίσκεται κυρίως σε τρόφιμα που παράγονται από φυτά, όπως προϊόντα πατάτας, δημητριακά ή καφέ. Το ακρυλαμίδιο δεν σχηματίζεται ή σχηματίζεται σε χαμηλότερα επίπεδα σε γαλακτοκομικά, κρέατα και προϊόντα ψαριών.

- Οι διαθέσιμες επιδημιολογικές μελέτες υποδηλώνουν σταθερά την έλλειψη αυξημένου κινδύνου για τους περισσότερους τύπους καρκίνου από την έκθεση στο ακρυλαμίδιο από τα τρόφιμα.
- Δεν υπάρχει, προς το παρόν, προσέγγιση ή μεμονωμένη μέθοδος για τον μετριασμό/μείωση του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα που να εφαρμόζεται σε όλα τα τρόφιμα.
- Η ουσιαστική μείωση της περιεκτικότητας σε ακρυλαμίδιο πολλών τροφίμων είναι πιθανό να επηρεάσει την ποιότητα και την αποδοχή των τροφίμων ή να αναπτύξει πρόσθετα ζητήματα ασφάλειας των τροφίμων.
- Σύμφωνα με τους νέους κανονισμούς, ένα αποδεκτό επίπεδο ακρυλαμιδίου περιορίζεται στα 0,2 μικρογραμμάρια την ημέρα.

Το ακρυλαμίδιο αποτελεί ένα παραπροϊόν της αντίδρασης Maillard. Η ελεύθερη ασπαραγίνη αλλά και τα αναγωγικά σάκχαρα αποτελούν κάποιες από τις πιο κύριες πηγές σχηματισμού του ακρυλαμιδίου σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, όμως σημαντικό ρόλο με τις δύο αυτές πηγές κατέχουν και συγκεκριμένες συνθήκες όπως είναι η χαμηλή υγρασία αλλά και η αυξημένη θερμοκρασία. Υπάρχουν τρόποι, που αναδείχθηκαν μέσα από έρευνες, για περιορισμό του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα, μέσω κάποιων διαδικασιών κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος.

Κάποια ενδεικτικά παραδείγματα είναι :

- Στόχος για ένα χρυσοκίτρινο χρώμα ή πιο ανοιχτό όταν υπάρχει τηγάνισμα ή ψήσιμο σε αμυλούχα τρόφιμα.
- Τήρηση των οδηγιών μαγειρέματος στη συσκευασία για συσκευασμένα τρόφιμα όπως πατατάκια και ψητές πατάτες.
- Αποφυγή αποθήκευσης ωμών πατατών στο ψυγείο εάν σκοπός είναι να μαγειρευτούν σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως το ψήσιμο ή το τηγάνισμα. Αυτό συμβαίνει επειδή η διατήρηση ωμών πατατών στο ψυγείο μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό περισσότερων ελεύθερων σακχάρων στις πατάτες. Αυτή η διαδικασία μερικές φορές ονομάζεται «κρύα γλύκανση». Η κρύα γλύκανση μπορεί να αυξήσει τα συνολικά επίπεδα ακρυλαμιδίου, ειδικά αν οι πατάτες στη συνέχεια τηγανιστούν ή ψηθούν. Οι ωμές πατάτες πρέπει να αποθηκεύονται σε σκοτεινό, δροσερό μέρος σε θερμοκρασίες άνω των 6°C.
- Η παρουσία αναγωγικών σακχάρων στη συνταγή όπως σιρόπια γλυκόζης ή φρουκτόζης παρέχουν ένα από τα αντιδραστήρια που απαιτούνται για το σχηματισμό ακρυλαμιδίου. Η μείωση ή η αντικατάσταση τέτοιων σιροπιών και μελιού με μη αναγωγικά σάκχαρα μπορεί να είναι ευεργετική, ιδιαίτερα σε συνταγές που περιέχουν όξινο ανθρακικό αμμώνιο.

Κάποια στοιχεία για μελλοντική έρευνα θα μπορούσαν να είναι τα παρακάτω :

- Η αξιολόγηση των δυνατοτήτων εναλλακτικών ή νέων τεχνολογιών είναι σημαντική για τον μετριασμό/μείωση της περιεκτικότητας των τροφίμων σε ακρυλαμίδιο σε εμπορική κλίμακα.

- Απαιτούνται επιδημιολογικές μελέτες χρησιμοποιώντας μια αρκετά μεγάλη θεματική βάση για να αποκτηθεί η διακριτική δύναμη που απαιτείται για τον εντοπισμό της μικρής αύξησης των κινδύνων καρκίνου που μπορεί να εμπεριέχει η εμφάνιση ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα.
- Η συμπερίληψη προηγμένης φυσιολογικά βασισμένης τοξικοκινητικής μοντελοποίησης, μαζί με την καλύτερη διαθέσιμη μεθοδολογία, είναι απαραίτητη προκειμένου να προσεγγίσουμε, όσο το δυνατόν στενότερα, τα επίπεδα πρόσληψης από τον άνθρωπο.

Βιβλιογραφία

- Abelli L, Ferri GL, Astolfi M, Conte B, Geppetti P, Parlani M, et al. (1991). Acrylamide-induced visceral neuropathy: evidence for the involvement of capsaicin-sensitive nerves of the rat urinary bladder. *Neuroscience* 1991;41:311–21.
- Ahn JS, Castle L, Clarke DB, Lloyd AS, Philo MR, Speck DR. Verification of the findings of acrylamide in heated foods. *Food Addit Contam.* 2002;19: 1116-1124.
- Allam A, El-Ghareeb AA, Abdul-Hamid M, Baikry A, Sabri MI. (2011). Prenatal and perinatal acrylamide disrupts the development of cerebellum in rat: Biochemical and morphological studies. *Toxicol Ind Health* 27:291–306
- Amrein, T. M., Andres, L., Manzardo, G. G., & Amado, R. (2006). Investigations on the promoting effect of ammonium bicarbonate on the formation of acrylamide in model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 10253–10261
- Amrein, T. M., Schönbacher, B., Escher, F., & Amado, R. (2004). Acrylamide in gingerbread: Critical factors for formation and possible ways for reduction. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 4282–4288.
- Anese M, Cristina Nicoli M, Verando G, Munari M, Mirolo G, Bortolomezzi R. (2013). Effect of vacuum roasting on acrylamide formation and reduction in coffee beans. *ScienceDirect*. 145,pp: 168-172
- Barber DS, Hunt JR, Ehrich MF, Lehning EJ, LoPachin RM. (2001). Metabolism, toxicokinetics and hemoglobin adduct formation in rats following subacute and subchronic acrylamide dosing. *Neurotoxicology* 22:341–53

Baum M, Fauth E, Fritzen S, Herrmann A, Mertes P, Rudolphi M, et al. (2005). Acrylamide and glycidamide: approach towards risk assessment based on biomarker guided dosimeter of genotoxic/ mutagenic effects in human blood. *Adv Exp Med Biol* 561:77–88.

Becalski A, Lau BP, Lewis D, Seaman SW. (2003). Acrylamide in foods: occurrence, sources, and modeling. *J Agric Food Chem*. 51:802-808.

Bergmark, E., Calleman, C. J., He, F., & Costa, L. G. (1993). Determination of hemoglobin adducts in humans occupationally exposed to acrylamide. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 120(1), 45–54.

Besaratinia A and Pfeifer GP (2007) A review of mechanisms of acrylamide carcinogenicity. *Carcinogenesis* 28(3): 519–528.

Biedermann and Grob. (2003). French fries with less than 100 µg/kg acrylamide. A collaboration between cooks and analysts.

Biedermann, M., Biedermann-Brem, S., Noti, A., Grob, K., Egli, P., & Mandli, H. (2002a). Two GC-MS methods for the analysis of acrylamide in foods. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 93, 638–652

Biedermann, M., Noti, A., Biedermann-Brem, S., Mozzetti, V., & Grob, K. (2002b). Experiments on acrylamide formation and possibilities to decrease the potential of acrylamide formation in potatoes. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 93, 668–687.

Blank I., Robert F., Goldmann T., Pollien P., Varga N., Devaud S., Saucy F., Huynh-Ba T. and Stadler R. H. (2005). Mechanisms Of Acrylamide Formation, Maillard

induced transformation of asparagine, Chemistry and Safety of Acrylamide in Food, edited by Friedman and Mottram, Springer Science + Business Media, Inc., 171-189.

Boettcher, M. I., Schettgen, T., Kütting, B., Pischetsrieder, M., & Angerer, J. (2005). Mercapturic acids of acrylamide and glycidamide as biomarkers of the internal exposure to acrylamide in the general population. *Mutation Research*, 580(1–2), 167–176.

Borda T. and Alexe P. (2011) Acrylamide levels in food. *Romanian Journal of Food Science* 1: 3-15.

Byrne EH, Prosser I, Muttucumaru N, Curtis TY, Wingler A, Powers S, Halford NG. (2012). Manipulation of GCN2 in transgenic wheat has profound effects on free amino acid concentration and gene expression. *Plant Biotechnology Journal* doi: 10.1111 /j. 1467- 7652.2011.00665.x.

Calleman, C.J., Wu, Y., He, F., Tian, G., Bergmark, E., Zhang, S., Deng, H., Wang, Y., Crofton, K.M., Fennell. T., et al. (1994). Relationships between biomarkers of exposure and neurological effects in a group of workers exposed to acrylamide. *Toxicol Appl Pharmacol.* 126(2):361-71. doi: 10.1006/taap.1994.1127. PMID: 8209389.

Carere A. (2006). Genotoxicity and carcinogenicity of acrylamide: a critical review. *Ann Ist Super Sanita* 2006;42:144–55

Chuda Y, Ono H, Yada H, et al. (2003). Effects of physiological changes in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.) after low temperature storage on the level of acrylamide formed in potato chips. *Biosci Biotechnol Biochem.* ;67(5):1188–1190.

Claus A, Schreiter P, Weber A, Graeff S, Herrmann W, Claupein W, Schieber A, Carle R. (2006). Influence of agronomic factors and extraction rate on the acrylamide contents

in yeast-leavened breads. *J Agric Food Chem.* 54(23):8968-76. doi: 10.1021/jf061936f.
PMID: 17090149.

Claus, A., Carle, R., Schieber, A., (2007). Acrylamide in cereal products: A review. *Journal of Cereal Science.* 47(2): 118-133. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2007.06.016>

Costa LG., Deng H., Calleman CJ., Bergmark E. (1995). Evaluation of the neurotoxicity of glycidamide, an epoxide metabolite of acrylamide: behavioral, neurochemical and morphological studies.

De Wilde, T., De Meulenaer, B., Mestdagh, F., Verhe, R et al (2006). Selection criteria for potato tubers to minimize acrylamide formation during frying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54(6):2199-205, DOI: 10.1021/jf0525030

Delatour, T., Périsset, A., Goldmann, T., Riedeker, S., & Stadler, R. H. (2004). Improved sample preparation to determine acrylamide in difficult matrixes such as chocolate powder, cocoa, and coffee by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4625–4631

Deng H, He F, Zhang S, Calleman CJ, Costa LG. (1993). Quantitative measurements of vibration threshold in healthy adults and acrylamide workers. *Int Arch Occup Environ Health* 65:53–6.

Deribew HA, Woldegiorgis AZ. (2021). Acrylamide levels in coffee powder, potato chips and French fries in Addis Ababa city of Ethiopia.

Dourson M, Hertzberg R, Allen B, Haber L, Parker A, Kroner O, et al. (2008). Evidence-based dose-response assessment for thyroid tumorigenesis from acrylamide. *Regul Toxicol Pharmacol* 52:264–89.

Dybing E. and Sanner T., (2003). Risk assessment of acrylamide in foods. *Toxicol Sci* 75:7–15

EEC Council. (1998). COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, chrome-extension://ohfgljdgelakfkefopgklcohadegdpjf/https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0083-20151027&from=EN

Eriksson S and Karlsson (2005) Acrylamide in food products: Identification, formation and analytical methodology. PhD thesis. Department of Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm, Sweden.

Erkekoglu P and Baydar T (2014). Acrylamide neurotoxicity, *Nutritional Neuroscience*, 17(2): 49-57

European Commission (EC) (2017) Establishing mitigation measures and benchmark levels for the reduction of the presence of acrylamide in food. Brussels: European Commission.

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX%3A32017R2158>

European Commission Scientific Committee on Food. Opinion of the Scientific Committee on Food on New Findings Regarding the Presence of Acrylamide in Food; 2002. Available at: http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out131_en.pdf.

European Food Safety Authority (EFSA) (2009) Scientific report of EFSA prepared by data collection and exposure unit (DATEX) on “Monitoring of acrylamide levels in food”. The EFSA Scientific Report 285: 1-26.

FAO/WHO Consultation on the Health Implications of Acrylamide in Food (2002 : Geneva, Switzerland). (2002).

FAO/WHO Consultation on the Health Implications of Acrylamide in Food, Geneva, 25-27 June 2002 : summary report. World Health Organization.

<https://apps.who.int/iris/handle/10665/67372>

FDE (Food Drink Europe). (2011). Acrylamide Toolbox. chrome-extension://ohfgljdgelakfkefopgkclcohadegdpjf/https://www.fooddrinkeurope.eu/uploads/publications_documents/Toolboxfinal260911.pdf

Forstova V, Belkovo B, Riddellova K, Vaclavik L, Prihoda J, Hajslova J. (2014). Acrylamide formation in traditional Chez leavened wheat- rye breads and wheat rolls. ScienceDirect.38, pp: 221-226

Frédéric Mestdagh et al., (2008). Impact of additives to lower the formation of acrylamide in a potato model system through pH reduction and other mechanisms.

Friedman M (2003). Chemistry, Biochemistry, and Safety of Acrylamide. A Review. J. Agric. Food Chem., 51, pp. 4504-4526.

Friedman M. (2003). Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review. J Agric Food Chem. 51(16):4504-26. doi: 10.1021/jf030204+. PMID: 14705871.

Friedman M. and Mottram D.(2005). Chemistry and safety of acrylamide in food. 561. United States of America, springeronline.com

Friedman, M. (2003). Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(16), 4504–4526.

Friedman, M. A., Dulak, L. H., & Stedham, M. A. (1995). A lifetime oncogenicity study in rats with acrylamide. Fundamental and Applied Toxicology, 27(1), 95–105.

Friedman, M., & Levin, C. E. (2008). Review of methods for the reduction of dietary content and toxicity of acrylamide. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 56(15), 6113–6140.

Fuhr, U., Boettcher, M. I., Kinzig-Schippers, M., et al. (2006). Toxicokinetics of acrylamide in humans after ingestion of a defined dose in a test meal to improve risk assessment for acrylamide carcinogenicity. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*, 15(2), 266–271.

Gökmen V., Şenyuva HZ., (2007). Effects of some cations on the formation of acrylamide and furfurals in glucose–asparagine model system.

Hagmar L, Törnqvist M, Nordander C, Rosén I, Bruze M, Kautiainen A, et al. (2001). Health effects of occupational –exposure to acrylamide using hemoglobin adducts as biomarkers of internal dose. *Scand J Work Environ Health* 2001;27:219–26.

Halford N.G., Curtis T.Y., Muttucumaru N., Postles J., Mottram D.S. (2011) Sugars in crop plants. *Annals of applied biology* 158: 1–25.

Hashimoto, K., Aldridge, W.N. (1970). Biochemical studies on acrylamide, a neurotoxic agent. *Biochem Pharmacol.* 19(9):2591-604. doi: 10.1016/0006-2952(70)90009-2. PMID: 5478284.

Hedegaard RV., Granby K., Frandsen H., Thygesen J., & Skibsted LH. (2008). Acrylamide in bread: Effect of prooxidants and antioxidants. *European Food Research and Technology*, 227, 519–525.

Heudorf. U., (2013). Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes.

Hoenicke, K., & Gatermann, R. (2004). Stability of acrylamide in food during storage. *Czech Journal of Food Science*, 22,355–356.

Hoenicke, K., & Gatermann, R. (2005). Studies on the stability of acrylamide in food during storage. *Journal of AOAC International*, 88, 268–273.

Hogervorst JG, Schouten LJ, Konings EJ, Goldbohm RA, van den Brandt PA (2008) Dietary acrylamide intake and the risk of renal cell, bladder, and prostate cancer. *American Journal of Clinical Nutrition* 87: 1428-1438.

Huang M., Jiao J., Wang J., Xia Z., Zhang Y., (2018). Exposure to acrylamide induces cardiac developmental toxicity in zebrafish during cardiogenesis.

IARC, International Agency for Research on Cancer. (1994) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Industrial Chemicals No. 60, IARC, Lyon, France,.

Israilides C. and Varzakas T. (2015). Strategies to Reduce the Formation of Acrylamide in PotatoChips. A Market and Consumer's Prospective. *Current Research in Nutrition and Food Science* 3(1): 20-25.

Johnson, K. A., Gorzinski, S. J., Bodner, K. M., et al. (1986). Chronic toxicity and oncogenicity study on acrylamide incorporated in the drinking water of Fischer 344 rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 85(2), 154–168.

Keramat J, LeBail A, Prost C and Soltanizadeh N. (2010). Acrylamide in Foods: Chemistry and Analysis.

Keramat, J., LeBail, A., Prost, C., Jafari, M., (2011). Acrylamide in baking products: a review article. *Food Bioprocess Technol.* 4:530–543. doi: 10.1007/s11947-010-0495-1.

Kita et al. (2004). Effective ways of decreasing acrylamide content in potato crisps during processing.

Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes (2008). Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz, 51(1), 98–108 (Acrylamide and human biomonitoring. Position of the human biomonitoring committee of the federal environmental agency).

Konings EJ, Ashby P, Hamlet CG, Thompson GA. (2007). Acrylamide in cereal and cereal products: a review on progress in level reduction. Food Addit Contam. 24 Suppl 1:47-59. doi: 10.1080/02652030701242566. PMID: 1768769

Konings EJ, Baars AJ, Van Klaveren JD, et al. Acrylamide exposure from foods of the Dutch population and an assessment of the consequent risk. Food Chem Toxicol. 2003;41:1569-1576.

Konings EJ, Baars AJ, van Klaveren JD, Spanjer MC, Rensen PM, Hiemstra M, et al. (2003). Acrylamide exposure from foods of the Dutch population and an assessment of the consequent risks. Food Chem Toxicol 41:1569–79.

Kumar D, Singh BP, Kumar P., (2004). An overview of the factors affecting sugar content of potatoes. . Ann Appl Biol.;145(3):247–256.

LA Mucci, PW Dickman et al. (2003). Reply: dietary acrylamide and cancer risk: additional data on coffee.

Lea, P.J., Sodek, L., Parry, M.A.J., Shewry, P.R., Halford, N.G. (2007). Asparagine in plants. Annals of Applied Biology. 150(1): 1-26 <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2006.00104.x>

Lingnert, H., Grivas, S., Jägerstad, M., Skog, K., Törnqvist, M. & Åman, P. (2002) Acrylamide in food: mechanisms of formation and influencing factors during heating of

foods, *Scandinavian Journal of Nutrition*, 46:4, 159-172, DOI: 10.1080/110264802762225273

Lofstedt, R. E. (2003). Science communication and the Swedish acrylamide “alarm”. *Journal of Health Communication*, 8(5), 407–432.

LoPachin RM, Balaban CD, Ross JF. (2003). Acrylamide axonopathy revisited. *Toxicol Appl Pharmacol* 188:135–53.

LoPachin RM, Gavin T, Geohagen BC, Das S. (2007). Neurotoxic mechanisms of electrophilic type-2 alkenes: soft soft interactions described by quantum mechanical parameters. *Toxicol Sci* 98:561–70.

LoPachin RM, Ross JF, Reid ML, Das S, Mansukhani S, Lehning EJ. (2002). Neurological evaluation of toxic axonopathies in rats: acrylamide and 2,5-hexanedione. *Neurotoxicology* 23:95–110.

LoPachin RM. (2004). The changing view of acrylamide neurotoxicity. *Neurotoxicology* 25:617–30.

LoPachin RM. The role of fast axonal transport in acrylamide pathophysiology: mechanism or epiphenomenon? (2002b) *Neurotoxicology* 23:253–7.

LoPachin RM., Gavin T., (2012). Molecular mechanism of acrylamide neurotoxicity: lessons learned from organic chemistry.

Matthäus B., Haase N.U., Vosmann K. (2004) Factors affecting the concentration of acrylamide during deep-fat frying of potatoes. *European Journal of Lipid Science and Technology* 106: 793-801.

McCollister, D. D., Oyen, F., & Rowe, V. K. (1964). Toxicology of acrylamide. *Therapieder Gegenwart*, 103, 172–181.

McKibbin RS, Muttucumaru N, Paul MJ, Powers SJ, Burrell MM, Coates S, Purcell PC, Tiessen A, Geigenberger P, Halford NG. (2006). Production of high starch, low glucose potatoes through over expression of the metabolic regulator, SnRK1. *Plant Biotechnology Journal* 4, 409^418.

Mottram, D.S., Wedzicha, B.L., Dodson, A.T. (2002). Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature*. 419(6906):448-9. doi: 10.1038/419448a. PMID: 12368844

Mottram et al. (2013). Acrylamide concentrations in potato crisps in Europe from 2002 to 2011.

Mucci LA. and Wilson KM. (2008) Acrylamide Intake through Diet and Human Cancer Risk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56(15): 6013-6019.

Müller M, Wacker K, Getts D, Ringelstein EB, Kiefer R. (2008). Further evidence for a crucial role of resident endoneurial macrophages in peripheral nerve disorders: lessons from acrylamide- induced neuropathy. *Glia* 56:1005–16.

Müller et al. (2015). Influence of roasting conditions on health-related compounds in different nuts.

Mustafa A., Kamal E.A., Peterson E.V., Andersson R., Aman P. (2008) Effect of extraction pH on acrylamide content in fresh and stored rye crisp bread. *Journal of Food Composition and Analysis* 21: 351-355.

Napolitano A, Morales F, Sacchi R, Fogliano V. (2008). Relationship between virgin olive oil phenolic compounds and acrylamide formation in fried crisps. *J Agric Food Chem*. 56(6):2034-40. doi: 10.1021/jf0730082. Epub 2008 Feb 22. PMID: 18290617.

National Toxicology Program (NTP). Center for the evaluation of risks to human reproduction. [document on the Internet]. 2005. [cited 2012 February 30]. Available from: http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/ohat/acrylamide/Acrylamide_Monograph.pdf

National Toxicology Program. U.S. Department of Health and Human Sciences. Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction (NTP CERHR). NTP-CERHR Expert Panel report on the reproductive and developmental toxicity of acrylamide. Birth Defects Res B Dev Reprod Toxicol 2005;74:17–113.

Olesen PT., Olsen A., Frandsen H., Frederiksen K., Overvad K. (2008) Acrylamide exposure and incidence of breast cancer among postmenopausal women in the Danish Diet, Cancer and Health Study. International Journal of Cancer 122: 2094-2100.

Palazoglu TK, Gökmen V. (2008). Reduction of acrylamide level in french fries by employing a temperature program during frying. J Agric Food Chem. 56(15):6162-6. doi: 10.1021/jf073046l. Epub 2008 Jul 15. PMID: 18624439.

Palazoglu T.K., Savran D., Gökmen V. (2010) Effect of cooking method (baking compared with frying) on acrylamide level of potato chips. Journal of Food Science 75(1): E25-29.

Parzefall W. (2008) Minireview on the toxicity of dietary acrylamide. Food Chemistry Toxicology 46(4): 1360-1364.

Paulsson B, Kotova N, Grawé J, Henderson A, Granath F, Golding B, et al. (2003). Induction of micronuclei in mouse and rat by glycidamide, genotoxic metabolite of acrylamide. Mutat Res 535:15–24.

Pedreschi F., Kaack K., Granby K., Troncoso E., (2007). Acrylamide reduction under different pre-treatments in French fries.

Pruser KN, Flynn NE. (2011). Acrylamide in health and disease. *Front Biosci (Schol Ed)* 3:41–51.

Riboldi BP, Vinhas AM, Moreira JD (2014) Risks of dietary acrylamide exposure: a systematic review. *Food Chemistry* 157: 310–322.

Rommens CM, Yan H, Swords K, Richael C, Ye J. (2008). Low acrylamide French fries and potato chips. *Plant Biotechnology Journal* 6, 843-853.

Rozman KK, Klaassen CD. (2001). Absorption, distribution and excretion of toxicants. In Klaassen CD (ed.) *Toxicology: the basic science of poisons*. New York: McGraw-Hill, p. 07–132.

Rydberg et al. (2003). Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs.

Schabacker J, Schwend T, Wink M. (2004). Reduction of acrylamide uptake by dietary proteins in a caco-2 gut model. *J Agric Food Chem.* 52(12):4021-5. doi: 10.1021/jf035238w. PMID: 15186132.

Schettgen T., et al. (2005). Mercapturic acids of acrylamide and glycidamide as biomarkers of the internal exposure to acrylamide in the general population.

Scientific Committee of the Norwegian Food Control Authority. Risk Assessment of Acrylamide Intake from Foods with Special Emphasis on Cancer Risk. Available at: <http://snt.mattilsynet.no/nytt/tema/Akrylamid/acrylamide.pdf>. Accessed October 22, 2004.

Smith, E. A., Prues, S. L., & Oehme, F. W. (1996). Environmental degradation of polyacrylamides. 1. Effects of artificial environmental conditions: Temperature, light, and pH. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 35(2), 121–135.

Spivey A. (2010) A Matter Of Degrees: Advancing Our Understanding of Acrylamide. *Environmental Health Perspectives* 118(4): A160–A167.

Stadler RH, Blank I, Varga N, et al. (2002). Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature*. 419:449-450.

Stadler RH, Verzeegnassi L, Varga N, et al. (2003). Formation of Vinylogous Compounds in Model Maillard Reaction Systems. *Chem Res Toxicol*. 16:1242-1250.

Stadler, R. H., Blank, I., Varga, N., et al. (2002). Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature*, 419(6906), 449–450

Stadler, R.H., Scholz, G. (2004). Acrylamide: An Update on Current Knowledge in Analysis, Levels in Food, Mechanisms of Formation, and Potential Strategies of Control, *Nutrition Reviews*, 62(12): 449-467

Stadler et al. (2002). Acrylamide from Maillard reaction products.

Svensson K, Abramsson L, Becker W, et al. Dietary intake of acrylamide in Sweden. *Food Chem Toxicol*. 2003;41:1581-1586.

S Wang, J Yu, Q Xin, S Wang, L Copeland. (2017). Effects of starch damage and yeast fermentation on acrylamide formation in bread.

Swiss Federal Office of Public Health. Acrylamid: Erste Resultate des Pilotprojekts “Pommes frites” in Zu“ richs Gastrobetrieben 18 December 2003 [in German]. Available at:

http://www.bag.admin.ch/verbrau/aktuell/d/Acrylamid%20Resultate%2018_12_03.pdf.

Accessed October 25, 2004

Swiss Federal Office of Public Health. Assessment of Acrylamide Intake by Duplicate Diet Study. Available at:

<http://www.bag.admin.ch/verbrau/aktuell/d/DDS%20acrylamide%20preliminary%20communication.pdf>.

Taeymans D, Wood J, Ashby P, Blank I, Studer A, Stadler RH, Gondé P, Van Eijck P, Lalljie S, Lingnert H, Lindblom M, Matissek R, Müller D, Tallmadge D, O'Brien J, Thompson S, Silvani D, Whitmore T. (2004). A review of acrylamide: an industry perspective on research, analysis, formation, and control. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 44(5):323-47. doi: 10.1080/10408690490478082. PMID: 15540646.

Tamanna N., and Mahmood N. (2015) Food Processing and Maillard Reaction Products: Effect on Human Health and Nutrition. *International Journal of Food Science* 2015: 1-6.

Tardiff RG., Gargas ML., Kirman CR., Carson ML., Sweeney LM. (2010). Estimation of safe dietary intake levels of acrylamide for humans. *Food and Chemical Toxicology*, 48, pp. 658-667.

Tareke E, Rydberg P, Karlsson P, Eriksson S, Törnqvist M (2002) Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 4998-5006.

Tareke E., Rydberg P., Karlsson P., Eriksson S., and Tomqvist M., (2000) Acrylamide: A cooking carcinogen? *Chemical Research in Toxicology*, 13, pp.517-522.

Taubert D., Harlfinger S., Henkes L., Berkels R., Schomig E. (2004) Influence of processing parameters on acrylamide formation during frying of potatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 2735-2739.

Tong GC, WK Cornwell, GE Means. (2004). Reactions of acrylamide with glutathione and serum albumin.

Tran NL., Barraj LM., Collinge S. (2017) Reduction in Dietary Acrylamide Exposure—Impact of Potatoes with Low Acrylamide Potential. *Risk Analysis* 37(9): 1754-1767.

UK Food Standards Agency study of acrylamide in food: background information and research findings [Press Briefing]. Available at: <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/acrylamideback.pdf>. Accessed October 22, 2004.

Vattem, D. A. - Shetty, K.: (2003), Acrylamide in food: a model for mechanism of formation and its reduction. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 4, pp. 331-338.

Vattem, D.A., Shetty, K., (2003). Acrylamide in food: a model for mechanism of formation and its reduction. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 4(3): 331- 338, [https://doi.org/10.1016/S1466-8564\(03\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S1466-8564(03)00033-X)

Weisshaar, R. (2004). Acrylamide in heated potato products—Analytic and formation routes. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106, 786–792.

Wenzl T., MB De La Calle, E Anklam. (2003). Analytical methods for the determination of acrylamide in food products: a review.

WHO, (1996). Acrylamide. Guidelines for drinking-water, vol. 2, Health Criteria and other Supporting Information, World Health Organisation, Geneva, pp. 541–547.

World Health Organization (WHO) (2002) FAO/WHO Consultations on the health implications of acrylamide in foods. Summary report of a meeting held in Geneva.

Xu Y, Cui B, Ran R, Liu Y, Chen H, Kai G, Shi J. (2013). Risk assessment, formation, and mitigation of dietary acrylamide: current status and future prospects. *Food and Chemical Toxicology*

Xua Y, Cuia Y, Ran R, Liua Y, Chenc H, Kaib G, Shin J. (2014). Risk assessment, formation, and mitigation of dietary acrylamide : Current status and future prospects. *Heal link*. 69, pp 1-12

Yang et al. (1999). A multi-state survey of consumer food-handling and food-consumption practices.

Yaylayan V., Stadler R. (2005) Acrylamide formation in food: a mechanistic perspective. *Journal of AOAC International* 88: 262-267.

Yaylayan VA, Wnorowski A, Locas Perez C. (2003). Why asparagine needs carbohydrates to generate acylamide. *J Agric Food Chem*. 51:1753-1757.

Yaylayan VA, RH Stadler. (2005). Acrylamide formation in food: a mechanistic perspective.

Zhang, Y., & Zhang, Y. (2007). Study on reduction of acrylamide in fried bread sticks by addition of antioxidant of bamboo leaves and extract of green tea. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 16,131–136.

Zhang, Y., Zhang, G., & Zhang, Y. (2005). Occurrence and analytical methods of acrylamide in heat-treated foods: Review and recent developments. *Journal of Chromatography A*, 1075,1–21.

Zovko, M., Vidakovic-Cifrek, Z., Cvetkovic, Z, Bosnir, J., Sikic, S., (2015) Assessment of acrylamide toxicity using a batter of standarised bioassays, Arh Hig Rada Toksikol. 66:315-321. doi: 10.1515/aiht-2015-66-2715

Zyzak, D.V., Sanders, R.A., Stojanovic, M., Tallmadge, D.H., Eberhart, B.L., Ewald, D.K., Gruber, D.C., Morsch, T.R., Strothers, M.A., Rizzi, G.P., Villagran, M.D. (2003). Acrylamide formation mechanism in heated foods. J Agric Food Chem. 51(16):4782-7. doi: 10.1021/jf034180i. PMID: 14705913.

ΑΜ Μπόμπολου. (2021). Σχηματισμός Ακρυλαμιδίου σε προϊόντα τροφίμων και η επίπτωση του στην υγεία.