

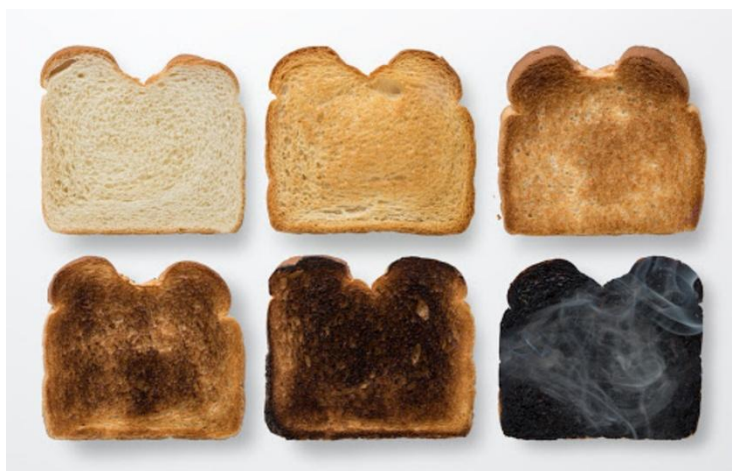


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟΥ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ Η ΕΠΙΠΤΩΣΗ
ΤΟΥ ΣΤΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

ACRYLAMIDE FORMATION IN FOOD AND ITS IMPACT ON
NUTRITION AND HEALTH



ΛΑΜΠΡΟΥ ΜΑΡΙΑ ΑΜ:2820123

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΣ ΘΕΟΦΑΝΗΣ

ΚΑΡΔΙΤΣΑ 2024

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε κατά την θερινή περίοδο του Ακαδημαϊκού Έτους 2024 - 2025, στα πλαίσια των Προπτυχιακών Σπουδών στο Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γεωργόπουλο Θεοφάνη, για την πολύτιμη καθοδήγηση, την επιστημονική εποπτεία και την άμεση υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Η συμβολή του, μέσω εύστοχων παρατηρήσεων και ουσιαστικής καθοδήγησης, ακόμα υπήρξε καταλυτική τόσο για την επιστημονική προσέγγιση του θέματος όσο και για την επιτυχή ολοκλήρωση της μελέτης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τίτλος: Παραγωγή ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα και η επίπτωση του στη διατροφή και στην υγεία

Το ακρυλαμίδιο αποτελεί μία οργανική ένωση χαμηλού μοριακού βάρους, η οποία σχηματίζεται μη ενζυματικά κατά τη θερμική επεξεργασία τροφίμων πλούσιων σε άμυλο και αμινοξέα, κυρίως μέσω της αντίδρασης Maillard, όταν οι θερμοκρασίες υπερβαίνουν τους 120°C. Η παρούσα προπτυχιακή διπλωματική εργασία εστιάζει στη διερεύνηση του φαινομένου του σχηματισμού ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα και στην αποτίμηση των πιθανών επιπτώσεών του στη διατροφή και την ανθρώπινη υγεία, με βάση τα διαθέσιμα επιστημονικά και επιδημιολογικά δεδομένα.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το γενικό θεωρητικό πλαίσιο που αφορά τη χημική φύση του ακρυλαμιδίου, τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, την ιστορική του ανακάλυψη καθώς και τις σύγχρονες μεθόδους ανίχνευσης και προσδιορισμού του σε τρόφιμα. Ακολουθεί εκτενής ανάλυση των μηχανισμών σχηματισμού της ένωσης, με έμφαση στην αντίδραση Maillard και στους κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωσή του, όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, η σύσταση των πρώτων υλών και η διάρκεια θερμικής επεξεργασίας. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στα τρόφιμα υψηλού κινδύνου, όπως οι τηγανητές πατάτες, τα ψημένα δημητριακά και τα αρτοσκευάσματα.

Στη συνέχεια, εξετάζεται η τοξικολογική συμπεριφορά του ακρυλαμιδίου, με έμφαση στη δυνητική του καρκινογόνο και γονιδιοτοξική δράση. Παρουσιάζονται πειραματικές μελέτες σε ζωικά πρότυπα καθώς και επιδημιολογικές έρευνες που έχουν διεξαχθεί στον ανθρώπινο πληθυσμό, οι οποίες δείχνουν πιθανή συσχέτιση της μακροχρόνιας διατροφικής έκθεσης με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης νεοπλασιών και νευρολογικών διαταραχών. Η διατροφική έκθεση στον γενικό πληθυσμό και σε ευάλωτες ομάδες (όπως τα παιδιά) εκτιμάται μέσα από δεδομένα προσλήψεων και αναλύεται η σημασία της στην επιβάρυνση της δημόσιας υγείας.

Στο δεύτερο και τρίτο κεφάλαιο, η εργασία επικεντρώνεται στις τεχνολογικές και επιστημονικές προσεγγίσεις για την ανίχνευση και τον περιορισμό του ακρυλαμιδίου. Περιγράφονται σύγχρονες τεχνικές χρωματογραφίας και φασματομετρίας για τον προσδιορισμό του, καθώς και στρατηγικές μείωσης της παρουσίας του τόσο στη

βιομηχανία τροφίμων όσο και στην οικιακή παρασκευή. Ιδιαίτερη μνεία γίνεται στη χρήση της ασπαραγινάσης, φυσικών αναστολέων, τροποποιημένων πρώτων υλών και εναλλακτικών μεθόδων θερμικής επεξεργασίας.

Η εργασία ολοκληρώνεται με τη διατύπωση συμπερασμάτων αναφορικά με τη σημαντικότητα του ακρυλαμιδίου ως χημικού κινδύνου στη διατροφή, και την ανάγκη για ενίσχυση των ελέγχων, της κανονιστικής εποπτείας, καθώς και της καταναλωτικής ενημέρωσης. Τέλος, διατυπώνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα, οι οποίες επικεντρώνονται στην περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών τοξικότητας της ένωσης και την ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων πρόληψης και μείωσης της διατροφικής έκθεσης.

ABSTRACT

Acrylamide is a low molecular weight organic compound, which is formed non-enzymatically during the thermal processing of foods rich in starch and amino acids, mainly through the Maillard reaction, when temperatures exceed 120°C. This undergraduate thesis focuses on investigating the phenomenon of acrylamide formation in foods and on the assessment of its potential impacts on nutrition and human health, based on available scientific and epidemiological data.

The first chapter presents the general theoretical framework concerning the chemical nature of acrylamide, its physicochemical properties, its historical discovery as well as modern methods for its detection and determination in foods. This is followed by an extensive analysis of the mechanisms of formation of the compound, with emphasis on the Maillard reaction and the critical factors that affect its concentration, such as temperature, humidity, composition of raw materials and duration of thermal processing. Particular reference is made to high-risk foods, such as French fries, baked cereals and bakery products.

The toxicological behavior of acrylamide is then examined, with emphasis on its potential carcinogenic and genotoxic effects. Experimental studies in animal models are presented as well as epidemiological studies conducted in the human population, which show a possible association of long-term dietary exposure with an increased risk of neoplasia and neurological disorders. Dietary exposure in the general population and in vulnerable groups (such as children) is estimated through intake data and its importance in the burden on public health is analyzed.

In the second and third chapters, the work focuses on technological and scientific approaches for the detection and limitation of acrylamide. Modern chromatography and spectrometry techniques for its determination are described, as well as strategies for reducing its presence in both the food industry and home preparation. Particular mention is made of the use of asparaginase, natural inhibitors, modified raw materials and alternative heat treatment methods.

The work concludes with the formulation of conclusions regarding the importance of acrylamide as a chemical hazard in nutrition, and the need for strengthening controls,

regulatory oversight, and consumer information. Finally, proposals for future research are formulated, which focus on further investigating the mechanisms of toxicity of the compound and the development of innovative methods for preventing and reducing dietary exposure.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο	9
Το ακρυλαμίδιο στα τρόφιμα	9
Χημική σύσταση και φυσικοχημικές ιδιότητες	11
1.1.1 Ιστορική αναδρομή και βασικά χαρακτηριστικά	13
1.1.3 Ανίχνευση και προσδιορισμός του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα	14
1.2 Μηχανισμοί σχηματισμού του ακρυλαμιδίου	15
1.2.1 Αντίδραση Maillard	15
1.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό του στα τρόφιμα	20
1.2.2 Τύποι τροφίμων με υψηλή περιεκτικότητα σε ακρυλαμίδιο	24
1.3 Τοξικότητα και επιδράσεις στην υγεία	27
1.3.1 Καρκινογόνος και γονιδοτοξική δράση	27
1.3.2 Επιπτώσεις στο νευρικό	29
1.3.2 Επιδημιολογικές μελέτες σε ζώα και ανθρώπους	31
1.4 Διατροφική έκθεση και επιπτώσεις στη δημόσια υγεία	34
1.4.1 Εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη	34
1.4.2 Συσχέτιση με χρόνιες παθήσεις και επιδημιολογικά δεδομένα	38
Κεφάλαιο 2: Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός Ακρυλαμιδίου	43
2.1 Σύγχρονες τεχνικές προσδιορισμού	43
2.1.1 Χρωματογραφικές τεχνικές	45
2.1.2 Νέες τεχνολογίες και εξελίξεις στην ανίχνευση	48
Κεφάλαιο 3: Στρατηγικές μείωσης του Ακρυλαμιδίου	53

3.1 Τεχνολογικές παρεμβάσεις στη βιομηχανία τροφίμων	53
3.2 Ρόλος των πρώτων υλών και των μεθόδων επεξεργασίας	55
3.3 Χρήση ενζύμων(ασπαραγινάση) και φυσικών αναστολέων	56
3.3 Κατευθύνσεις και πρακτικές για τους καταναλωτές	59
Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα και Προτάσεις.....	60
4.1 Σημαντικότητα της διατροφικής έκθεσης στο Ακρυλαμίδιο.....	60
4.2 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	63

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Χημική Ένωση Ακρυλαμιδίου	11
Εικόνα 2: Προτεινόμενος μηχανισμός που ακολουθεί την αντίδραση Maillard, προς τη σύνθεση ακρυλαμιδίου και ενός αναγωγικού σακχάρου (Eriksson και Karlsson 2005Q Rydberg και συν., 2003)	17
Εικόνα 3: Μηχανισμός σύνθεσης ακρυλαμιδίου από το αποκαρβοξυλιωμένο ενδιάμεσο προϊόν Amadori της ασπαραγίνης $R=H$ or $[CH(OH)]_nCH_2OH$; $n=0-3$ (Zhang και συν., 2005).....	19
Εικόνα 4: Η σύνθεση ακρυλαμιδίου μέσω της αντίδρασης Maillard.....	20
Εικόνα 5: Τιμές συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου σε διαφορετικές ομάδες τροφίμων ...	26

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ακρυλαμίδιο, γνωστό στη χημική ονοματολογία ως 2-προπενάμίδιο, αποτελεί μία υδατοδιαλυτή, κρυσταλλική οργανική ένωση, η οποία έχει προκαλέσει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον εξαιτίας των δυνητικών τοξικολογικών της επιδράσεων. Έχει καταταχθεί ως πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο (κατηγορία 2Α κατά IARC), με βάση δεδομένα από πειραματικές μελέτες σε ζωικά μοντέλα, στις οποίες αποδείχθηκε η ικανότητά του να επάγει νεοπλασματικούς μετασχηματισμούς. (IARC, 1994; L.A Mucci, P.W Dickman και συν., 2003)

Εκτός από τη δυνητικά καρκινογόνο δράση του, το ακρυλαμίδιο έχει αναγνωριστεί ως ουσία με νευροτοξική δράση, με μελέτες να τεκμηριώνουν βλαπτικές επιδράσεις στο περιφερικό και κεντρικό νευρικό σύστημα. Παράλληλα, επιδημιολογικά δεδομένα συνδέουν την πρόσληψή του μέσω της διατροφής με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης διαφόρων μορφών καρκίνου, όπως του μαστού και των νεφρών. (Spivey, 2010)

Η παρουσία του είναι εκτεταμένη σε ευρύ φάσμα τροφίμων, τόσο βιομηχανικής όσο και οικιακής παρασκευής, περιλαμβάνοντας είδη όπως το ψωμί, τα μπισκότα και ο καφές. Η ημερήσια διατροφική έκθεση διαφέρει ανάλογα με τις διατροφικές συνήθειες των πληθυσμών, ωστόσο παραμένει αντικείμενο ανησυχίας λόγω της σωρευτικής φύσης της έκθεσης. (Mucci Wilson , 2008)

Παρά την έκδοση συστάσεων και κατευθυντήριων γραμμών από εθνικούς και διεθνείς φορείς για τη μείωση των επιπέδων ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα, η επιστημονική κοινότητα συνεχίζει να διερευνά τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία. Η ευρεία και αναπόφευκτη παρουσία του στην καθημερινή διατροφή ενισχύει την ανάγκη για ευαισθητοποίηση του κοινού, καθώς και για την ανάπτυξη τεχνολογιών και πρακτικών που να περιορίζουν τον σχηματισμό του κατά τη μαγειρική και τη βιομηχανική επεξεργασία τροφίμων. (Mucci Wilson , 2008).

Ο σχηματισμός ακρυλαμιδίου σε θερμικά επεξεργασμένα τρόφιμα σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τη μη ενζυματική αντίδραση Maillard, μια σύνθετη χημική διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση τροφίμων σε θερμοκρασίες άνω των 120°C, όπως συμβαίνει στο τηγάνισμα, στο ψήσιμο και στο φούρνισμα. Η εν λόγω αντίδραση

προκύπτει από τη σύζευξη ελεύθερων αμινοξέων —κυρίως ασπαραγίνης— με αναγωγικά σάκχαρα, όπως η γλυκόζη και η φρουκτόζη.

Υπό το πρίσμα των επιπτώσεων του ακρυλαμιδίου στη δημόσια υγεία, έχουν αναπτυχθεί και προταθεί στρατηγικές μετριασμού της παρουσίας του στη διατροφή. Αυτές περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, την επιλογή πρώτων υλών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πρόδρομες ουσίες, τη βελτιστοποίηση των συνθηκών θερμικής επεξεργασίας και την υιοθέτηση τεχνολογικών παρεμβάσεων στον σχεδιασμό των διαδικασιών παραγωγής. Ανταποκρινόμενη στις επιστημονικές και καταναλωτικές ανησυχίες, η Ευρωπαϊκή Ένωση προχώρησε στην έκδοση του Κανονισμού (ΕΕ) 2017/2158, που τέθηκε σε ισχύ τον Απρίλιο του 2018, καθιερώνοντας ενδεικτικά επίπεδα αναφοράς για το ακρυλαμίδιο σε διάφορες κατηγορίες τροφίμων και προωθώντας καλές πρακτικές παραγωγής για τον περιορισμό της έκθεσης του καταναλωτή. (EC, 2017)

Οι πρωτοβουλίες αυτές αντανakλούν τη συνεχή προσπάθεια ισορροπίας μεταξύ της διασφάλισης της ασφάλειας των τροφίμων και της διατήρησης των ποιοτικών και αισθητηριακών χαρακτηριστικών που είναι επιθυμητά από το καταναλωτικό κοινό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.1 Το Ακρυλαμίδιο στα Τρόφιμα

Το ακρυλαμίδιο είναι μια χημική ένωση που σχηματίζεται φυσικά κατά τη θερμική επεξεργασία τροφίμων πλούσιων σε άμυλο, όπως οι πατάτες και το ψωμί, όταν μαγειρεύονται σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 120°C). Η δημιουργία του σχετίζεται με τη διαδικασία του ψησίματος, τηγανίσματος, καβουρδίσματος, τοστ και άλλων παρόμοιων μεθόδων, μέσω της αντίδρασης Maillard — μίας πολύπλοκης χημικής διεργασίας ανάμεσα σε σάκχαρα και αμινοξέα, που προσδίδει στα τρόφιμα χαρακτηριστικό χρώμα, άρωμα και γεύση. Το ακρυλαμίδιο δεν προστίθεται σκόπιμα στα τρόφιμα, αλλά αποτελεί φυσικό παραπροϊόν του μαγειρέματος. (Food Standards Agency, n.d.)

Η παρουσία του έχει καταγραφεί σε πληθώρα τροφίμων όπως: καβουρδισμένες πατάτες και λαχανικά ρίζας, πατατάκια, ψωμί σε τοστ, αρτοσκευάσματα, μπισκότα, δημητριακά και καφές. (Food Standards Agency, n.d.)

Μελέτες σε πειραματόζωα έχουν δείξει ότι η διατροφική έκθεση σε ακρυλαμίδιο σχετίζεται με καρκινογένεση. Αν και οι μηχανισμοί παραμένουν υπό διερεύνηση, υπάρχει επιστημονική συναίνεση πως η παρουσία του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα ενδέχεται να αυξήσει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου στον άνθρωπο. Για τον λόγο αυτό, συνιστάται η μείωση της ημερήσιας πρόσληψής του, στο πλαίσιο προληπτικής προστασίας της δημόσιας υγείας. (Food Standards Agency, n.d.)

Ο κλάδος της βιομηχανίας τροφίμων έχει προβεί σε εντατικές προσπάθειες για την ελαχιστοποίηση των επιπέδων ακρυλαμιδίου. Έχουν αναπτυχθεί σχετικές οδηγίες για την τροποποίηση παραμέτρων επεξεργασίας, με στόχο τον περιορισμό του σχηματισμού της ουσίας σε διάφορα προϊόντα. Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, οι επιχειρήσεις τροφίμων οφείλουν να εφαρμόζουν πρακτικά μέτρα ελέγχου στο πλαίσιο των συστημάτων διαχείρισης της ασφάλειας τροφίμων τους, λαμβάνοντας υπόψη την προέλευση και αποθήκευση των πρώτων υλών. (Food Standards Agency, n.d.)

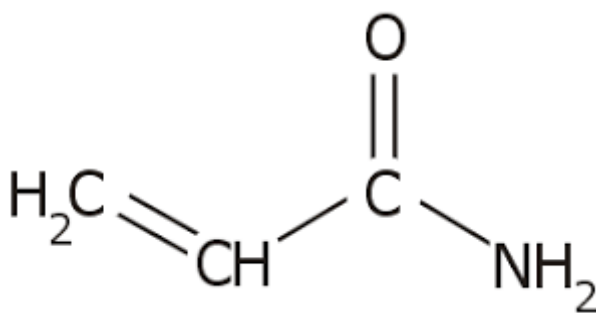
Για τη μείωση της διατροφικής πρόσληψης ακρυλαμιδίου στο σπίτι, συστήνεται η θερμική επεξεργασία των αμυλούχων τροφίμων (π.χ. πατάτες) μέχρι να αποκτήσουν ένα ανοιχτόχρωμο χρυσαφί χρώμα, αποφεύγοντας το υπερβολικό ροδοκοκκίνισμα ή κάψιμο. Είναι επίσης σημαντικό να τηρούνται οι οδηγίες μαγειρέματος των συσκευασμένων προϊόντων και να υιοθετείται μια ισορροπημένη διατροφή, πλούσια σε φρούτα και λαχανικά. (Food Standards Agency, n.d.)

Όσον αφορά την αποθήκευση των πατατών, παλαιότερα υπήρχε η άποψη ότι η ψύξη τους οδηγεί σε αύξηση σακχάρων (φαινόμενο «ψυχρής γλύκανσης»), ενισχύοντας τη δημιουργία ακρυλαμιδίου κατά το μαγείρεμα. Ωστόσο, νεότερα ευρήματα της Επιτροπής Τοξικότητας (COT) υποδεικνύουν ότι η αποθήκευση σε ψυγείο δεν αυξάνει ουσιαστικά το δυναμικό σχηματισμού ακρυλαμιδίου σε σχέση με τη διατήρηση σε σκοτεινό και δροσερό μέρος. (Food Standards Agency, n.d.)

Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA), ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) και εθνικοί επιστημονικοί φορείς έχουν εξετάσει εκτενώς

την επικινδυνότητα του ακρυλαμιδίου. Σύμφωνα με αξιολόγηση του EFSA (2015), τα καταγεγραμμένα επίπεδα ακρυλαμιδίου στη διατροφή ενδέχεται να συντελούν στην αύξηση του καρκινικού κινδύνου σε όλες τις ηλικιακές ομάδες. Δεδομένου ότι δεν έχει οριστεί ασφαλές όριο έκθεσης, η προσέγγιση βασίζεται στον δείκτη «περιθώριο έκθεσης» (Margin of Exposure – MOE). Τιμές MOE κάτω από το όριο των 10.000 υποδεικνύουν αυξημένο ενδιαφέρον για τη δημόσια υγεία. Σχετικές μελέτες έχουν καταδείξει τιμές MOE της τάξης των 300 για τον μέσο ενήλικα και 120 για μικρά παιδιά, ενισχύοντας την ανάγκη για προληπτικά μέτρα μείωσης της έκθεσης. (Food Standards Agency, n.d.)

1.1.1 Χημική Σύσταση και Φυσικοχημικές Ιδιότητες



Εικόνα 1: Χημική Ένωση Ακρυλαμιδίου

Το ακρυλαμίδιο (χημική ονομασία: 2-προπενάμιο, χημικός τύπος: C₃H₅NO) είναι μια μικρού μοριακού βάρους οργανική ένωση με σημαντικές εφαρμογές στη βιομηχανία αλλά και αξιοσημείωτο ενδιαφέρον στη διατροφολογία λόγω της τοξικής και πιθανώς καρκινογόνου δράσης της. (Zhang και συν., 2005)

Πρόκειται για άχρωμη, άοσμη κρυσταλλική ουσία σε καθαρή μορφή, η οποία είναι εξαιρετικά διαλυτή στο νερό καθώς και σε οργανικούς διαλύτες όπως η αιθανόλη, η ακετόνη και η χλωροφόρμιο. Η ένωση είναι πολική λόγω της παρουσίας της καρβονυλομάδας (C=O) και της ομάδας αμιδίου, γεγονός που εξηγεί την υψηλή της υδατοδιαλυτότητα και τις δυνατότητες συμμετοχής της σε αντιδράσεις πολυμερισμού. (Zhang και συν., 2005)

Βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά:

- Μοριακή μάζα: 71,08 g/mol
- Σημείο τήξης: 84–86 °C
- Σημείο βρασμού: 125 °C (αποικοδομείται)
- Πυκνότητα: 1,122 g/cm³ (στους 20 °C)
- Πίεση ατμών: 0,007 mmHg στους 25 °C
- Διαλυτότητα στο νερό: > 200 g/L στους 20 °C
- pKa: ~15,1 (δεν είναι έντονα όξινη ή βασική ένωση)

Η χημική δομή του ακρυλαμιδίου περιλαμβάνει έναν αλειφατικό διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα (C=C) συζευγμένο με την ομάδα αμιδίου (-CONH₂). Ο διπλός δεσμός προσδίδει αντιδραστικότητα, επιτρέποντας την εύκολη πολυμεριστική του μετατροπή υπό την παρουσία καταλυτών, όπως υπεροξειδία, σχηματίζοντας πολυακρυλαμίδιο — ένα πολυμερές με εκτεταμένες βιομηχανικές εφαρμογές. (Zhang και συν., 2005)

Η παρουσία της αμιδικής ομάδας καθιστά την ένωση επίσης ικανή να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το νερό, ενισχύοντας περαιτέρω τη διαλυτότητά της. Σε θερμικές ή βασικές συνθήκες, το ακρυλαμίδιο μπορεί να υποστεί αποπολυμερισμό ή να διασπαστεί σε άλλες τοξικές ενώσεις, όπως η ακρολεΐνη. (Zhang και συν., 2005)

Αξιοσημείωτο είναι ότι, παρότι θερμοσταθές σε ήπιες θερμοκρασίες, αποσυντίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που ενισχύει τις ανησυχίες για τον σχηματισμό του κατά τη θερμική επεξεργασία τροφίμων. (Zhang και συν., 2005)

Το ακρυλαμίδιο είναι χημικά ενεργό και μπορεί να υποστεί αντιδράσεις προσθήκης στον διπλό δεσμό ή πολυμερισμό. Σε παρουσία ελευθέρων ριζών ή υπεροξειδικών ενώσεων, πολυμερίζεται γρήγορα σχηματίζοντας αλυσίδες πολυακρυλαμιδίου. Η αποθήκευσή του απαιτεί σταθερές και ελεγχόμενες συνθήκες (π.χ. χαμηλές θερμοκρασίες, απουσία φωτός και αναστολέων πολυμερισμού). (Zhang και συν., 2005)

Λόγω της υδατοδιαλυτότητας και του μικρού μοριακού του μεγέθους, το ακρυλαμίδιο απορροφάται εύκολα από τον ανθρώπινο οργανισμό διαμέσου του γαστρεντερικού σωλήνα, του δέρματος και των πνευμόνων. Η υψηλή βιοδιαθεσιμότητα συντελεί στη δυνητική του τοξικότητα, ιδίως σε συνδυασμό με τη δυνατότητά του να μεταβολίζεται

σε γλυσιδαμίδη — μεταβολίτη με ισχυρότερη καρκινογόνο δράση. (Zhang και συν., 2005)

1.1.2 Ιστορική Αναδρομή και Βασικά Χαρακτηριστικά

Το ακρυλαμίδιο αποτελεί την απλούστερη μορφή ακόρεστου οργανικού αμιδίου. Παρόλο που διαθέτει χαμηλό μοριακό βάρος, η ισχυρή πολικότητά του το καθιστά στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, σε αντίθεση με πολλές άλλες οργανικές ενώσεις αντίστοιχης μοριακής μάζας που εμφανίζονται ως υγρά. Από το φύλλο δεδομένων ασφάλειας προκύπτει ότι πρόκειται για ένωση υψηλής τοξικότητας, με επιδράσεις σε πολλαπλά βιολογικά συστήματα.

Η πρώτη σύνθεση ακρυλαμιδίου τεκμηριώθηκε το 1949 από τον χημικό Otto Bayer, εργαζόμενο τότε στη γερμανική εταιρεία Bayer AG στο Λεβερκούζεν. Η μέθοδος που περιέγραψε βασιζόταν στην υδρόλυση του ακρυλονιτριλίου παρουσία όξινου καταλύτη — διαδικασία που εξακολουθεί να αποτελεί τη βιομηχανικά καθιερωμένη οδό παραγωγής. Αξιοσημείωτο είναι ότι το 2019, η εταιρεία Kemira Ltd., με έδρα το Ελσίνκι, ανακοίνωσε την πρόθεσή της να ξεκινήσει την παραγωγή βιολογικής προέλευσης ακρυλαμιδίου στο εργοστάσιό της στην Πολιτεία της Αλαμπάμα (ΗΠΑ), ανοίγοντας τον δρόμο για βιώσιμες εναλλακτικές πρώτες ύλες.

Η κύρια χρήση του ακρυλαμιδίου εντοπίζεται στον τομέα των πολυμερών, καθώς αποτελεί μονομερές για την παραγωγή πολυακρυλαμιδίων. Τα τελευταία, ανάλογα με το μοριακό τους βάρος και τον βαθμό διασύνδεσης, χρησιμοποιούνται ευρέως για τον διαχωρισμό αιωρούμενων στερεών σε υδατικά διαλύματα, την πάχυνση νερού για ενισχυμένη άντληση πετρελαίου, καθώς και για τη βελτίωση της δομής του εδάφους στη γεωργία.

Ωστόσο, η παρουσία του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα έχει προκαλέσει έντονη ανησυχία την τελευταία εικοσαετία. Η ένωση αυτή ανιχνεύεται σε πολλά μαγειρεμένα ή βιομηχανικά επεξεργασμένα αμυλούχα τρόφιμα, όπως οι τηγανητές πατάτες, τα

πατατάκια και ορισμένα είδη ψωμιού. Ο σχηματισμός του σχετίζεται άμεσα με τις υψηλές θερμοκρασίες και τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, με αυξημένες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται σε τρόφιμα που μαγειρεύονται έντονα ή για παρατεταμένο χρόνο. Αξίζει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι, παρά την έκθεση μέσω της διατροφής, η κατανάλωση καπνού αποτελεί σημαντικότερη πηγή πρόσληψης ακρυλαμιδίου, καθώς οι επιπέδες στο αίμα των καπνιστών είναι συστηματικά υψηλότεροι από αυτούς που παρατηρούνται λόγω διατροφικής έκθεσης. (ACS Chemistry For Life)

1.1.3 Ανίχνευση και Προσδιορισμός του Ακρυλαμιδίου στα Τρόφιμα

Η ανάλυση και ποσοτική εκτίμηση του ακρυλαμιδίου σε τρόφιμα αποτελεί κρίσιμο πεδίο έρευνας στον τομέα της επιστήμης τροφίμων, δεδομένου του τοξικολογικού του προφίλ και της ευρείας παρουσίας του σε θερμικά επεξεργασμένα προϊόντα. Ο ακριβής εντοπισμός της ένωσης αυτής απαιτεί την εφαρμογή ευαίσθητων και επιλεκτικών αναλυτικών τεχνικών, ικανών να ανιχνεύσουν ακόμα και ίχνη της ουσίας σε σύνθετες μήτρες τροφίμων. (Cheong Tae Kim et al. 2007)

Ο προσδιορισμός του ακρυλαμιδίου βασίζεται κυρίως σε χρωματογραφικές τεχνικές, με τη χρωματογραφία υγρής φάσης υψηλής απόδοσης (HPLC) και τη χρωματογραφία αερίου (GC) να κατέχουν κεντρική θέση. Οι τεχνικές αυτές συνδυάζονται συχνά με φασματομετρία μάζας (MS) για την επίτευξη αυξημένης ευαισθησίας και ειδικότητας. (Cheong Tae Kim et al. 2007)

Στην περίπτωση της GC-MS, προηγείται βήμα χημικής παραγωγής του ακρυλαμιδίου, δεδομένου ότι η ένωση είναι πολική και μη πτητική στη φυσική της μορφή. (Cheong Tae Kim et al. 2007)

Αντίθετα, η LC-MS/MS επιτρέπει την απευθείας ανάλυση χωρίς απαραίτητη παραγωγή, καθιστώντας την ιδιαίτερα κατάλληλη για την ανάλυση τροφίμων με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό ή λιπαρά. (Cheong Tae Kim et al. 2007)

Η ακρίβεια της μέτρησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αποτελεσματική εκχύλιση και καθαρισμό του δείγματος. Συνήθως εφαρμόζονται μέθοδοι στερεάς

φάσης εκχύλισης (SPE) για την απομάκρυνση παρεμβαλλόμενων ενώσεων και την απομόνωση του ακρυλαμιδίου. Οι συνθήκες εκχύλισης πρέπει να είναι ήπιες, ώστε να αποφευχθεί η διάσπαση ή ο επιπρόσθετος σχηματισμός της ένωσης κατά τη διάρκεια της αναλυτικής διαδικασίας. (Cheong Tae Kim et al. 2007)

Οι σύγχρονες μέθοδοι LC-MS/MS μπορούν να επιτύχουν όρια ανίχνευσης της τάξης των μερικών μικρογραμμαρίων ανά κιλό δείγματος (μg/kg), τιμές που είναι συμβατές με τις απαιτήσεις των διεθνών ρυθμιστικών αρχών. Η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων ενισχύεται μέσω της χρήσης εσωτερικών προτύπων ισοτοπικά σημασμένων (π.χ. d₃-ακρυλαμίδιο), τα οποία αντισταθμίζουν τις πιθανές απώλειες κατά την προετοιμασία του δείγματος και εξασφαλίζουν μεγαλύτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα. (Cheong Tae Kim et al. 2007)

Η συνεχής παρακολούθηση των επιπέδων ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα είναι απαραίτητη για τη συμμόρφωση με τις νομοθετικές απαιτήσεις, όπως αυτές ορίζονται από τον Κανονισμό (ΕΕ) 2017/2158, που καθορίζει τιμές αναφοράς και διαδικασίες μείωσης της παρουσίας της ουσίας σε επιλεγμένες κατηγορίες τροφίμων. Οι εργαστηριακοί προσδιορισμοί παίζουν καθοριστικό ρόλο στην αξιολόγηση της ασφάλειας των τροφίμων, στη βελτιστοποίηση των τεχνολογικών διαδικασιών και στη διασφάλιση της δημόσιας υγείας. (EC, 2017)

1.2 Μηχανισμοί Σχηματισμού του Ακρυλαμιδίου

1.2.1 Αντίδραση Maillard

Ο σχηματισμός ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα αποδίδεται κυρίως σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το αμινοξύ ασπαραγίνη, υπό συνθήκες υψηλής θερμικής επεξεργασίας. Η συγκεκριμένη βιοχημική διαδρομή, γνωστή ως "οδός της ασπαραγίνης", αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό παραγωγής ακρυλαμιδίου στο πλαίσιο της πολύπλοκης σειράς αντιδράσεων Maillard. (Palazoglu και Gökmen, 2008)

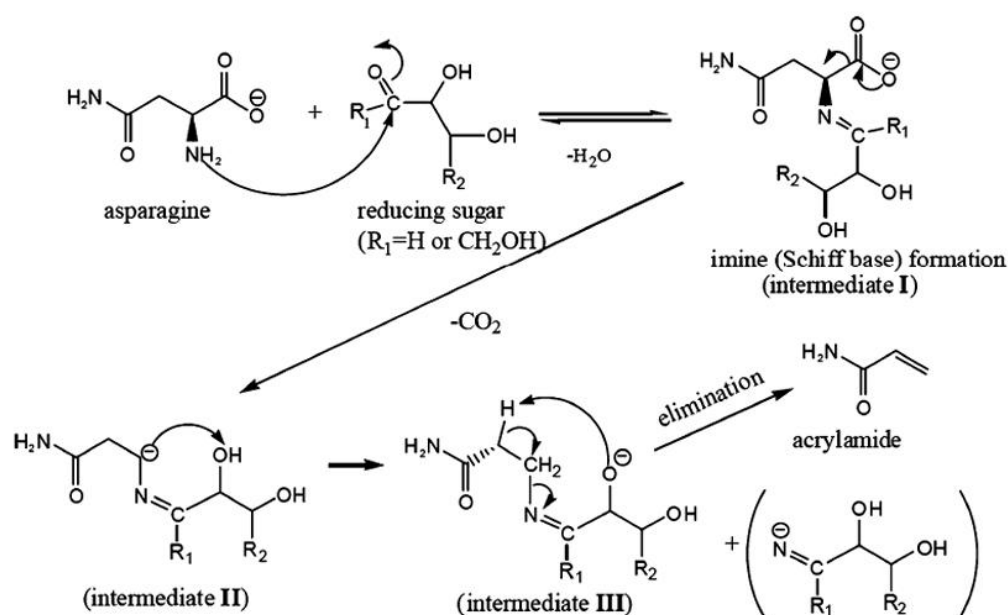
Κατά τη διάρκεια αυτής της μετατροπής, η ελεύθερη ασπαραγίνη αντιδρά με αναγωγικά σάκχαρα (όπως γλυκόζη ή φρουκτόζη), υπό τη δράση θερμότητας, οδηγώντας σε αποκαρβοξυλίωση και απαμίνωση. Οι θερμοκρασίες άνω των 120 °C

επιταχύνουν αυτήν τη διεργασία, διευκολύνοντας το σχηματισμό ενδιάμεσων ενώσεων που καταλήγουν στη δημιουργία ακρυλαμιδίου. (Palazoğlu και Gökmen, 2008)

Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει τον σχηματισμό μιας βάσης Schiff μέσω της αντίδρασης του αμινοξέος με την καρβονυλομάδα του σακχάρου, δημιουργώντας ένα ενδιάμεσο προϊόν (Ενδιάμεσο Ι). Στη συνέχεια, προκύπτει αποκαρβοξυλίωση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σταθεροποιημένου ενδιάμεσου ανιόντος (Ενδιάμεσο ΙΙ), το οποίο προωθεί την απομάκρυνση υδρογόνου από την υδροξυλομάδα του μορίου, οδηγώντας στη ρήξη του μοριακού πλαισίου και, τελικά, στην παραγωγή ακρυλαμιδίου. (Eriksson και Karlsson, 2005; Rydberg και συν., 2003)

Ερευνητικά μοντέλα έχουν δείξει ότι ο τύπος και η δομή του αναγωγικού σακχάρου επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση της αντίδρασης. Τα α-υδροξυκαρβονύλια εμφανίζουν μεγαλύτερη δραστικότητα σε σχέση με τα α-δικαρβονύλια, ενώ η φρουκτόζη –λόγω της ύπαρξης δύο α-υδροξυλικών ομάδων– δρα ενισχυτικά στη μετατροπή, αυξάνοντας έως και διπλάσια τα επίπεδα ακρυλαμιδίου σε σύγκριση με άλλους μονοσακχαρίτες. (Eriksson και Karlsson, 2005; Rydberg και συν., 2003)

Το τελικό στάδιο της αντίδρασης περιλαμβάνει την απομάκρυνση ενός όξινου α-υδρογόνου από μια δομή τύπου εξαμελούς δακτυλίου, γεγονός που επιταχύνει την αποδέσμευση του ακρυλαμιδίου από το ενδιάμεσο σύμπλοκο. Το αποτέλεσμα είναι η απελευθέρωση της ένωσης με τη χαρακτηριστική δομή της, η οποία πλέον είναι παρούσα στο θερμικά επεξεργασμένο τρόφιμο. (Eriksson και Karlsson, 2005; Rydberg και συν., 2003)



Εικόνα 2: Προτεινόμενος μηχανισμός που ακολουθεί την αντίδραση Maillard, προς τη σύνθεση ακρυλαμιδίου και ενός αναγωγικού σακχάρου

Οι Zhang et al. (2005) διεξήγαγαν μια ολοκληρωμένη μελέτη αποκαλύπτοντας ότι η οδός της ασπαραγίνης χρησιμεύει ως ο πρωταρχικός μηχανισμός για το σχηματισμό ακρυλαμιδίου κατά τη διαδικασία μαγειρέματος. Η έρευνά τους υπογραμμίζει τη σημασία των αμινοξέων της ασπαραγίνης που αντιδρούν σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, γεγονός που οδηγεί στην ανάπτυξη ακρυλαμιδίου, μιας ένωσης που προκαλεί ανησυχία για την ασφάλεια και την υγεία των τροφίμων.

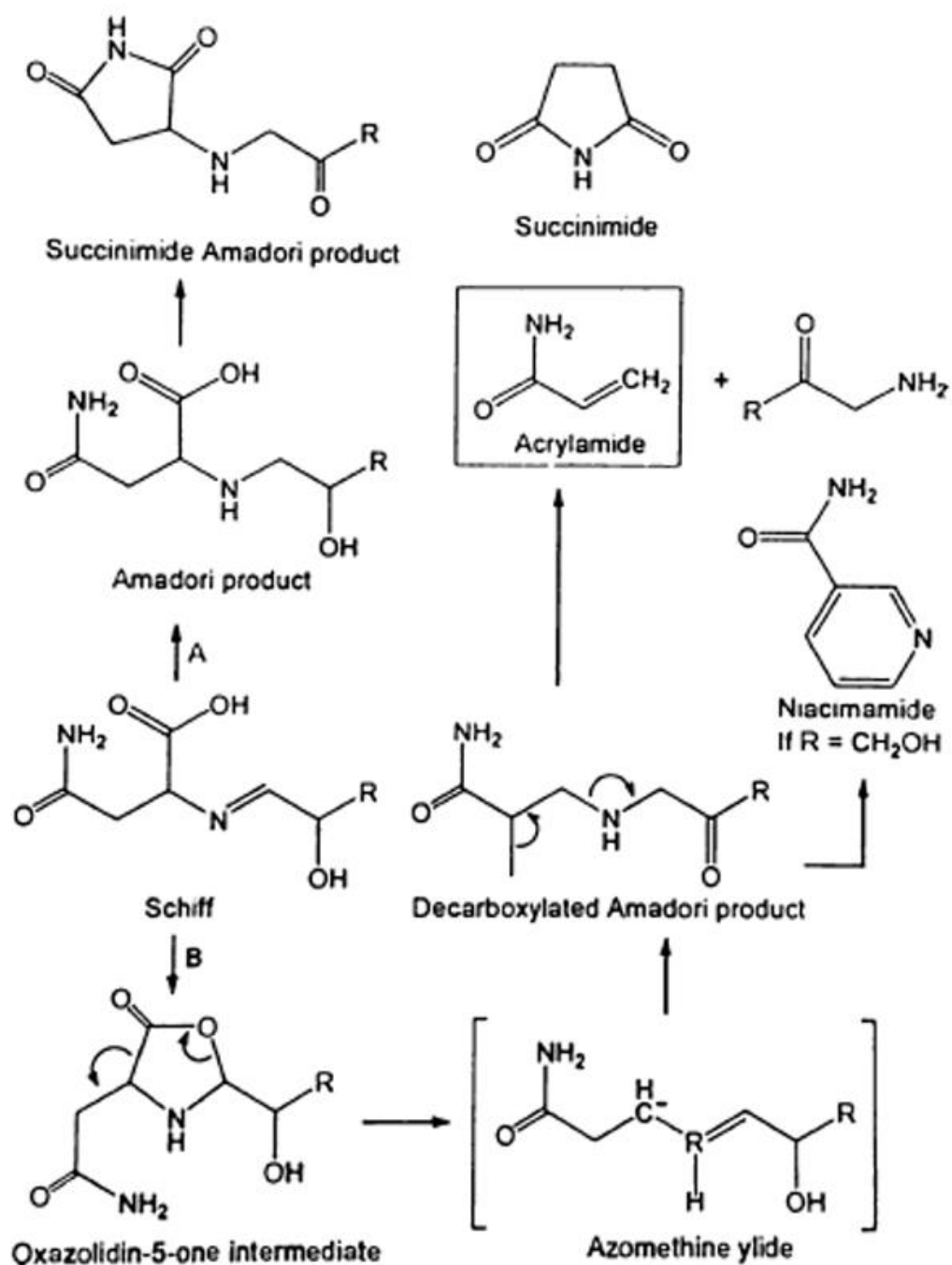
Αν και ο σχηματισμός ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα συνδέεται κατά κύριο λόγο με την παρουσία αναγωγικών σακχάρων μέσω της αντίδρασης Maillard, έχει τεκμηριωθεί ότι η ασπαραγίνη δύναται να παράγει ακρυλαμίδιο ακόμη και απουσία σακχαρικών μορίων. Η θερμική αποικοδόμηση της ασπαραγίνης, μέσω αποκαρβοξυλίωσης και απαμίνωσης, μπορεί να οδηγήσει άμεσα στην παραγωγή ακρυλαμιδίου, ωστόσο αυτός ο μηχανισμός θεωρείται λιγότερο αποδοτικός.

Κατά την απουσία αναγωγικών σακχάρων, η θερμική αποσύνθεση της ασπαραγίνης έχει ως κύριο προϊόν τη μαλεϊμίδη, λόγω της τάσης του μορίου να υποστεί ταχεία ενδομοριακή κυκλοποίηση, η οποία λειτουργεί ανταγωνιστικά προς τον σχηματισμό ακρυλαμιδίου. Παρόλα αυτά, παρατηρούνται παράλληλα μικρές ποσότητες

ακρυλαμιδίου, γεγονός που επιβεβαιώνεται από μελέτες με φασματοσκοπία και χρήση ισοτοπικών ιχνών (Yaylayan et al., 2003).

Ερευνητικά δεδομένα από πειραματικά μοντέλα με χρήση επισημασμένων ισοτόπων έχουν προτείνει πολλαπλά μονοπάτια για την ενδογενή παραγωγή ακρυλαμιδίου, τα οποία δεν εξαρτώνται αποκλειστικά από την παρουσία σακχάρων. Παρά ταύτα, η μελέτη των Mottram et al. (2002) κατέδειξε ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός σχηματισμού ακρυλαμιδίου στα θερμικά επεξεργασμένα τρόφιμα είναι η αντίδραση Maillard, με συμμετοχή ελεύθερων αμινοξέων – κυρίως της ασπαραγίνης – και αναγωγικών σακχάρων.

Η ασπαραγίνη, η οποία απαντάται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε γεωργικά προϊόντα όπως οι πατάτες και τα δημητριακά, έχει αναγνωριστεί ως πρόδρομη ένωση-κλειδί στη βιοσύνθεση ακρυλαμιδίου μέσω αυτής της θερμικής διεργασίας. Επιπλέον, η αποσύνθεσή της δύναται να εμπλέκεται και στη λεγόμενη αντίδραση Strecker, κατά την οποία αμινοξέα αποκαρβοξυλιώνονται και απαμινώνονται με τελικό προϊόν μια αντίστοιχη αλδεΐδη. Η δομή της ασπαραγίνης, που περιλαμβάνει μία αμινομάδα συνδεδεμένη με αλυσίδα δύο ανθρακικών ατόμων, καθιστά το μόριο ιδιαίτερα κατάλληλο για τέτοιου τύπου αποικοδομήσεις, σε αντίθεση με άλλα κοινά αμινοξέα.



Εικόνα 3: Μηχανισμός σύνθεσης ακρυλαμιδίου από το αποκαρβοξυλιωμένο ενδιάμεσο προϊόν Amadori της ασπαργίνης $R=H$ or $[CH(OH)]_nCH_2OH$; $n=0-3$

ένωσης αυτής, σε συνδυασμό με τον πιθανό κίνδυνο καρκινογένεσης, ενεργοποίησε τις αρχές τροφίμων και δημόσιας υγείας προκειμένου να ορίσουν αποδεκτά όρια συγκέντρωσης σε θερμικά επεξεργασμένα προϊόντα όπως τηγανητές πατάτες, φρυγανισμένο ψωμί και αρτοσκευάσματα. Η κατανόηση των θερμοχημικών μηχανισμών που διέπουν τη δημιουργία του ακρυλαμιδίου κρίθηκε απαραίτητη, ώστε να προταθούν στρατηγικές μείωσης της συγκέντρωσής του, με τελικό στόχο την ενίσχυση της ασφάλειας των καταναλωτών. (Keramat και συν., 2011)

Παρόλο που το ακρυλαμίδιο ανιχνεύεται κατά κύριο λόγο σε τρόφιμα που έχουν υποστεί επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες, έχει επίσης εντοπιστεί σε ίχνη σε υδάτινα περιβάλλοντα. Σε απάντηση, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας θέσπισε αυστηρά όρια ανιχνευσιμότητας της ένωσης στο πόσιμο νερό, υπογραμμίζοντας την ανάγκη για συνεχή επιτήρηση της παρουσίας του. Επιπρόσθετα, η πιθανότητα μετανάστευσης ακρυλαμιδίου από υλικά συσκευασίας σε τρόφιμα κατά την αποθήκευση αποτέλεσε πεδίο ιδιαίτερης μελέτης. Στο πλαίσιο αυτό, καθορίστηκε τιμή αναφοράς της τάξεως των 10 $\mu\text{g/kg}$ τροφίμου ως ανώτατο αποδεκτό επίπεδο για τη διασφάλιση της ασφάλειας των καταναλωτών. (Keramat και συν., 2011)

Η ποσότητα ακρυλαμιδίου που προσλαμβάνεται καθημερινά μέσω της διατροφής διαφοροποιείται σε σημαντικό βαθμό, επηρεαζόμενη κυρίως από τις συνήθειες κατανάλωσης επεξεργασμένων τροφών. Άτομα με υψηλή πρόσληψη τηγανητών και ψημένων αμυλούχων προϊόντων εκτίθενται σε μεγαλύτερες ποσότητες της ουσίας. Οι πρώτες ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώθηκαν στην ανάλυση των μοριακών μηχανισμών που σχετίζονται με τη θερμογενή παραγωγή ακρυλαμιδίου, οι οποίοι αρχικά δεν είχαν αποσαφηνιστεί επαρκώς. Με την πρόοδο της έρευνας, δόθηκε έμφαση στην ανάπτυξη τεχνικών μείωσης της συγκέντρωσης του ακρυλαμιδίου, όπως η τροποποίηση παραμέτρων μαγειρέματος, η επιλογή πρώτων υλών με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πρόδρομες ενώσεις και η εφαρμογή νέων τεχνολογιών επεξεργασίας τροφίμων. Όλες αυτές οι παρεμβάσεις αποσκοπούν στον περιορισμό της διατροφικής έκθεσης σε αυτή την επιβλαβή ουσία. (Keramat και συν., 2011)

Η τελική περιεκτικότητα ακρυλαμιδίου σε θερμικά επεξεργασμένα τρόφιμα αποτελεί το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης σύνθετων μηχανισμών παραγωγής και αποδόμησης της ένωσης. Η συγκέντρωσή του καθορίζεται από παράγοντες όπως οι συνθήκες θερμικής επεξεργασίας, η διάρκεια έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά

και η φύλαξη του τροφίμου. Συγκεκριμένα, σε περιπτώσεις παρατεταμένης αποθήκευσης ή έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλα χρονικά διαστήματα, παρατηρείται αυξητική τάση στη συγκέντρωση ακρυλαμιδίου, έως ότου επιτευχθεί ένα μέγιστο επίπεδο. Μετά από αυτό το σημείο, η ένωση αρχίζει να αποδομείται, με συνέπεια τη μείωση της παρουσίας της στο τελικό προϊόν. (Stadler και συν., 2004)

Στους περίπου 190°C, το ακρυλαμίδιο εισέρχεται σε φάση θερμικής αποικοδόμησης μέσω πολυμερισμού, οδηγώντας στον σχηματισμό πολυακρυλαμιδικών ενώσεων. Η αντίδραση αυτή περιλαμβάνει την επαναλαμβανόμενη ένταξη μονομερών μονάδων τύπου $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ σε πολυμερικές αλυσίδες. Ο εν λόγω μηχανισμός έχει επιβεβαιωθεί μέσω εξελιγμένων αναλυτικών τεχνικών, όπως η πυρολυτική ανάλυση και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Το ακρυλαμίδιο χαρακτηρίζεται από υψηλή χημική δραστηριότητα, με ικανότητα συμμετοχής σε αντιδράσεις τύπου Michael, ιδίως με ενώσεις που φέρουν ασθενώς πυρηνόφιλα κέντρα. (Stadler και συν., 2004)

Η κατανόηση των συμπεριφορικών χαρακτηριστικών της ένωσης αυτής κατά την επεξεργασία τροφίμων σε υψηλές θερμοκρασίες έχει κρίσιμη σημασία. Η παρουσία της συνδέεται με δυνητικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την ανάπτυξη τεχνικών περιορισμού της δημιουργίας της. Οι στρατηγικές αυτές αποσκοπούν στην προστασία του καταναλωτή και στην ενίσχυση της ασφάλειας των τροφίμων, προσφέροντας ένα εργαλείο για την πρόληψη μακροπρόθεσμων επιπτώσεων στη δημόσια υγεία. (Stadler και συν., 2004)

Στο πλαίσιο της κατανόησης του μοριακού μηχανισμού που οδηγεί στη δημιουργία ακρυλαμιδίου, οι Becalski και συνεργάτες (2003) ανέπτυξαν δύο πειραματικά πρότυπα. Το πρώτο, πιο σύνθετο μοντέλο, βασίστηκε σε ένα μείγμα έξι αμινοξέων — συγκεκριμένα ασπαραγίνη, ασπαρτικό οξύ, γλουταμίνη, γλουταμινικό οξύ, βαλίνη και λυσίνη— στο οποίο προστέθηκε γλυκόζη ως αναγωγικό σάκχαρο. Το δεύτερο, απλοποιημένο μοντέλο περιλάμβανε αποκλειστικά την ασπαραγίνη και τη γλυκόζη.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον θερμαινόμενου ελαίου, με στόχο την προσομοίωση συνθηκών μαγειρικής. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο σχηματισμός ακρυλαμιδίου δεν σχετίζεται πρωτογενώς με ενδιάμεσες ουσίες του ελαίου, όπως η ακρολεΐνη, αποκλείοντας το ενδεχόμενο συμμετοχής των λιπιδίων ως κυρίαρχων πρόδρομων μορίων. Υπό τις πειραματικές συνθήκες του πρώτου μοντέλου και σε

θερμοκρασία 175 °C, καταγράφηκε απόδοση ακρυλαμιδίου της τάξης των 3.300 ng ανά 23 mg κάθε επιμέρους αμινοξέος.

Ωστόσο, παρατηρήθηκε πως δεν προέκυψε σχηματισμός ακρυλαμιδίου σε μίγματα που περιείχαν μόνο ασπαρτικό οξύ, γλουταμίνη και λυσίνη, ακόμη και όταν εφαρμόστηκαν ίδιες θερμικές συνθήκες. Επιπλέον, σε πειράματα όπου θερμάνθηκε συνδυασμός αμινοξέων και γλυκόζης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (120 °C ή 140 °C), δεν ανιχνεύθηκαν ίχνη ακρυλαμιδίου.

Τα συμπεράσματα από την ανάλυση των δύο μοντέλων καταδεικνύουν πως η ασπαραγίνη, σε συνεργασία με αναγωγικά σάκχαρα και υπό κατάλληλες θερμικές συνθήκες, διαδραματίζει καίριο ρόλο στην παραγωγή ακρυλαμιδίου. Η διαδικασία φαίνεται να ευνοείται σε θερμοκρασίες άνω των 175 °C και όταν η διάρκεια θέρμανσης υπερβαίνει τα 10 λεπτά.

Η ταυτόχρονη παρουσία της ασπαραγίνης με τη γλυκόζη ή με ενώσεις όπως η 2,3-βουτανодиόνη —μία χαρακτηριστική δικαρβονυλική ένωση που προκύπτει από την αντίδραση Maillard— έχει συσχετιστεί με τη σημαντική παραγωγή ακρυλαμιδίου υπό συνθήκες αφυδατωμένου περιβάλλοντος. Αντίθετα, η αντικατάσταση της ασπαραγίνης από άλλα αμινοξέα αποδείχθηκε μη ικανή να προκαλέσει συγκρίσιμα επίπεδα σχηματισμού της ένωσης, γεγονός που καταδεικνύει τη μοναδική συμβολή της ασπαραγίνης στη σχετική χημική διεργασία.

Επιπλέον, θερμική επεξεργασία της ασπαραγίνης σε θερμοκρασία 185 °C, χωρίς την παρουσία συνοδών ενώσεων, δεν οδήγησε στην ανίχνευση ακρυλαμιδίου, στοιχείο που ενισχύει την άποψη ότι απαιτείται η παρουσία δικαρβονυλικού αντιδραστήριου για την ενεργοποίηση της αντίδρασης τύπου Strecker (Mottram et al., 2002).

Σε συμπληρωματικές μελέτες, η αντικατάσταση της γλυκόζης από άλλους υδατάνθρακες όπως η D-φρουκτόζη, η D-γαλακτόζη, η λακτόζη και η σουκρόζη, σε συνδυασμό με την ασπαραγίνη, απέφερε επίσης αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου (Stadler et al., 2002). Τα δεδομένα αυτά ενισχύουν την υπόθεση ότι η χημική δομή της ασπαραγίνης σε συνέργεια με αναγωγικά σάκχαρα ή δικαρβονυλικές ενώσεις αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την έναρξη και εξέλιξη του μηχανισμού σύνθεσης ακρυλαμιδίου σε θερμικά επεξεργασμένα τρόφιμα.

1.2.3 Τύποι Τροφίμων με Υψηλή Περιεκτικότητα σε Ακρυλαμίδιο

Πρόσφατες επιστημονικές παρατηρήσεις κατέδειξαν ότι τα υψηλότερα επίπεδα ακρυλαμιδίου απαντώνται κυρίως σε θερμικά επεξεργασμένα τρόφιμα πλούσια σε άμυλο, όπως οι τηγανητές πατάτες και το φρεσκοψημένο ψωμί. Σε αντίθεση, τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη, όπως τα τηγανητά κρέατα, παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις της εν λόγω χημικής ένωσης. (Tareke et al. 2002)

Η διαφοροποίηση αυτή υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός ακρυλαμιδίου σχετίζεται κατά κύριο λόγο με την παρουσία υδατανθρακικών συστατικών και όχι με τις πρωτεϊνούχες δομές. Το εύρημα αυτό επισημαίνει την ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης των χημικών αλληλεπιδράσεων που προκύπτουν κατά τη θερμική επεξεργασία διαφόρων τύπων τροφίμων, με στόχο την κατανόηση των παραγόντων που ευνοούν τη δημιουργία αυτής της δυνητικά επιβλαβούς ουσίας. (Tareke et al. 2002)

Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη αποτελεσματικών στρατηγικών μείωσης της διατροφικής έκθεσης στο ακρυλαμίδιο απαιτεί την επικέντρωση σε τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο και την προσαρμογή των μαγειρικών τεχνικών, με έμφαση στη θερμοκρασία και τη διάρκεια θέρμανσης. (Tareke et al. 2002)

Το ακρυλαμίδιο αποτελεί μία οργανική ένωση με ιδιαίτερο τοξικολογικό ενδιαφέρον, καθώς εντοπίζεται σε ποικίλα θερμικά επεξεργασμένα τρόφιμα, κυρίως εκείνα που χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες. Ο σχηματισμός του σχετίζεται άμεσα με διαδικασίες θερμικής κατεργασίας, όπως το ψήσιμο και το τηγάνισμα, και ενισχύεται ιδιαίτερα υπό συνθήκες αυξημένων θερμοκρασιών και παρατεταμένου χρόνου θέρμανσης. Η ένωση αυτή παράγεται σε μεγάλο βαθμό μέσω της αντίδρασης Maillard, η οποία λαμβάνει χώρα μεταξύ ελεύθερων αμινοξέων — κυρίως της ασπαργίνης — και αναγωγικών σακχάρων, προσδίδοντας στα τρόφιμα τη χαρακτηριστική γεύση, άρωμα και επιφανειακό μαύρισμα. (Scientific Committee of the Norwegian Food Control Authority, 2004)

Τρόφιμα που καταναλώνονται συστηματικά, όπως το ψωμί (ιδιαίτερα όταν είναι υπερβολικά ψημένο), τα δημητριακά πρωινού, τα αρτοσκευάσματα, τα σνακ με βάση το άμυλο, καθώς και τα υποκατάστατα καφέ, έχουν αναγνωριστεί ως κύριες

διατροφικές πηγές ακρυλαμιδίου. Ιδιαίτερα στην ευρωπαϊκή ήπειρο, όπου η κατανάλωση τέτοιων τροφίμων είναι εκτεταμένη, η ημερήσια έκθεση του γενικού πληθυσμού στην ένωση αυτή είναι αξιοσημείωτη. Τα βιομηχανικά παραγόμενα μπισκότα, ειδικά εκείνα που προορίζονται για βρέφη και μικρά παιδιά, εγείρουν επιπλέον προβληματισμούς, δεδομένου ότι η αναλογία της πρόσληψης προς το σωματικό βάρος είναι μεγαλύτερη στις παιδικές ηλικίες, αυξάνοντας τη δυνητική τοξικολογική επιβάρυνση. (Scientific Committee of the Norwegian Food Control Authority, 2004)

Τα πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν ότι όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια και η ένταση της θερμικής επεξεργασίας, τόσο υψηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου που ανιχνεύονται στο τελικό προϊόν. Ως εκ τούτου, η παρακολούθηση των τεχνολογικών παραμέτρων κατά την παρασκευή και ψήσιμο των τροφίμων καθίσταται καθοριστικής σημασίας. Η ευρεία παρουσία αυτής της ουσίας στη διατροφή καθιστά αναγκαία την εφαρμογή στοχευμένων παρεμβάσεων από πλευράς βιομηχανίας τροφίμων, τόσο για τη μείωση της συγκέντρωσης της ένωσης όσο και για την ενημέρωση των καταναλωτών σχετικά με ορθές πρακτικές παρασκευής και κατανάλωσης. (Scientific Committee of the Norwegian Food Control Authority, 2004)

Food/Product Group	Acrylamide levels (µg/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

Εικόνα 5: Τιμές συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου σε διαφορετικές ομάδες τροφίμων

Ο Πίνακας 1. παρουσιάζει τιμές συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου (µg/kg) σε διάφορες ομάδες τροφίμων, όπως καταγράφηκαν στην εκτίμηση του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (Π.Ο.Υ.) το 2002. Οι τιμές δίνονται ως μέση (Mean), διάμεση (Median), ελάχιστη-μέγιστη (Minimum–Maximum) και συνοδεύονται από τον αριθμό δειγμάτων για κάθε κατηγορία τροφίμων.

Η ανάλυση των επιπέδων ακρυλαμιδίου τροφίμων δείχνει σημαντική διακύμανση μεταξύ διαφορετικών κατηγοριών τροφίμων, με ορισμένα επεξεργασμένα και τηγανητά αμυλούχα τρόφιμα να παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις. Τα τηγανητά προϊόντα, όπως τα πατατάκια, παρουσιάζουν μέση περιεκτικότητα σε ακρυλαμίδιο περίπου 537 µg/kg, υπογραμμίζοντας τη δυνατότητα για σημαντική διατροφική έκθεση. Ομοίως, τα πατατάκια περιέχουν κατά μέσο όρο 1312 µg/kg, υπογραμμίζοντας την εξέχουσα θέση τους ως πηγή πρόσληψης ακρυλαμιδίου. Τα αρτοσκευάσματα όπως τα μπισκότα και το τοστ συνεισφέρουν επίσης σημαντικά, με μέσα επίπεδα γύρω στα

423 $\mu\text{g/kg}$ και ορισμένα δείγματα που περιέχουν έως και 3200 $\mu\text{g/kg}$. Τα δημητριακά πρωινού, που καταναλώνονται συχνά τακτικά, εμφανίζουν μέτριο μέσο όρο 298 $\mu\text{g/kg}$, αλλά παραμένουν σχετικά με τις αξιολογήσεις έκθεσης.

Αντίθετα, τα προϊόντα με βάση τα ζώα τείνουν να έχουν σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα ακρυλαμιδίου. Για παράδειγμα, η μπύρα περιέχει λιγότερο από 30 $\mu\text{g/kg}$, τα χτυπημένα ψάρια περίπου 35 $\mu\text{g/kg}$ και τα πουλερικά περίπου 52 $\mu\text{g/kg}$. Αυτά τα στοιχεία υποδηλώνουν ότι τα τρόφιμα ζωικής προέλευσης είναι συγκριτικά δευτερεύουσες πηγές ακρυλαμιδίου στη διατροφή.

Το ακρυλαμίδιο σχηματίζεται κυρίως μέσω μιας χημικής αντίδρασης γνωστής ως αντίδραση Maillard, η οποία συμβαίνει όταν τα τρόφιμα θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα κατά το τηγάνισμα, το ψήσιμο ή το ψήσιμο. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ των αμινοξέων -ιδιαίτερα της ασπαραγίνης- και των αναγωγικών σακχάρων, που οδηγεί στον σχηματισμό ακρυλαμιδίου. Κατά συνέπεια, τα τρόφιμα που υποβάλλονται σε έντονες θερμικές επεξεργασίες, ειδικά εκείνα που είναι πλούσια σε υδατάνθρακες, τείνουν να συσσωρεύουν υψηλότερα επίπεδα αυτής της δυνητικά επιβλαβούς ένωσης. Η κατανόηση αυτών των προτύπων βοηθά στην αξιολόγηση των διατροφικών κινδύνων και στην ανάπτυξη στρατηγικών για την ελαχιστοποίηση της πρόσληψης ακρυλαμιδίου από τα επεξεργασμένα τρόφιμα.

1.3 Τοξικότητα και Επιδράσεις στην Υγεία

1.3.1 Καρκινογόνος και Γονιδιοτοξική Δράση

Το ακρυλαμίδιο έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνος ουσία για τα πειραματόζωα, βάσει πειραματικών δεδομένων από αρκετές μελέτες (Tareke et al., 2000; Tareke et al., 2002). Παρά το γεγονός ότι η καρκινογόνος δράση του στους ανθρώπους δεν έχει επιβεβαιωθεί πλήρως, η παρουσία του σε ευρέως καταναλισκόμενα τρόφιμα έχει προκαλέσει έντονες ανησυχίες στην επιστημονική και ρυθμιστική κοινότητα.

Η αποκάλυψη της ύπαρξής του σε καθημερινές δίαιτες έχει εγείρει κρίσιμα ερωτήματα αναφορικά με: (α) την ακριβή προέλευση της ένωσης σε διαφορετικές κατηγορίες τροφίμων, (β) τις διαθέσιμες τεχνικές ανάλυσης και ποσοτικοποίησης, (γ) την έκταση

της ανθρώπινης έκθεσης μέσω της διατροφής και (δ) τις πιθανές επιπτώσεις για τη δημόσια υγεία.

Στο πλαίσιο αντιμετώπισης αυτών των ζητημάτων, έχει προταθεί η δημιουργία ενός διεθνούς επιστημονικού δικτύου συνεργασίας, το οποίο θα επικεντρώνεται στην αξιολόγηση των επιπέδων ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα και στην εκτίμηση της διατροφικής έκθεσης του πληθυσμού.

Η Διεθνής Υπηρεσία Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) έχει ταξινομήσει το ακρυλαμίδιο στην Ομάδα 2Α, χαρακτηρίζοντάς το ως «πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο» (IARC, 1994). Η ένταξη αυτή υποδηλώνει ότι, παρότι τα στοιχεία από ανθρώπινες επιδημιολογικές μελέτες είναι ανεπαρκή για την κατηγοριοποίησή του ως αποδεδειγμένα καρκινογόνου (Ομάδα 1), υπάρχουν επαρκή πειραματικά δεδομένα που αποδεικνύουν καρκινογόνο δράση σε ζωικά μοντέλα – γεγονός που το διαφοροποιεί από ουσίες της Ομάδας 2Β («ενδεχομένως καρκινογόνες για τον άνθρωπο»).

Επιδημιολογικές μελέτες σε επαγγελματίες που είχαν εκτεθεί σε ακρυλαμίδιο στο εργασιακό περιβάλλον τους δεν κατέδειξαν σαφή αύξηση στην εμφάνιση κακοηθειών. Ωστόσο, επισημαίνεται ότι οι εν λόγω μελέτες ενδεχομένως να στερούνταν της αναγκαίας ευαισθησίας και επιστημονικής ακρίβειας για την ανίχνευση ήπιων ή πρώιμων επιδράσεων.

Ο κύριος ερευνητής των αρχικών εργασιών σημείωσε πως, αν και δεν είναι η πρώτη φορά που εντοπίζονται δυνητικά καρκινογόνες ενώσεις στα τρόφιμα, η περίπτωση του ακρυλαμιδίου είναι ιδιαίτερος ανησυχητική, καθότι εντοπίζεται σε σημαντικές συγκεντρώσεις σε τρόφιμα τα οποία θεωρούνται παραδοσιακά ασφαλή και καταναλώνονται σε μεγάλη έκταση από τον γενικό πληθυσμό.

Το ακρυλαμίδιο αποτελεί μία οργανική ένωση με αυξημένο επιστημονικό ενδιαφέρον, κυρίως λόγω των εν δυνάμει τοξικών και καρκινογόνων ιδιοτήτων του. Η μοριακή του δομή ευνοεί την αλληλεπίδραση με κρίσιμα βιολογικά συστήματα, προκαλώντας τροποποιήσεις σε γενετικό και κυτταρικό επίπεδο. Πειραματικά δεδομένα έχουν καταδείξει την ικανότητά του να προκαλεί μεταλλάξεις στο γενετικό υλικό, γεγονός που ενισχύει την κατηγοριοποίησή του ως ουσίας με μεταλλαξιογόνο και καρκινογόνο δράση. Οι επιπτώσεις αυτές έχουν τεκμηριωθεί τόσο σε μικροοργανισμούς όσο και σε ανώτερους ζωικούς οργανισμούς. (Friedman, 2003)

Σε ό,τι αφορά τον άνθρωπο, η χρόνια ή επαγγελματική έκθεση στο ακρυλαμίδιο έχει συσχετιστεί με την εμφάνιση νευρολογικών διαταραχών, οι οποίες εκδηλώνονται με συμπτώματα όπως μυϊκή αδυναμία, αισθητικές διαταραχές και περιφερικό άλγος. Παράλληλα, η κατανάλωση τροφίμων με υψηλές συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί στον σχηματισμό αιμοσφαιρινικών παραγώγων, ενδεικτικών οξειδωτικού στρες και κυτταρικής δυσλειτουργίας. Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι το ακρυλαμίδιο μεταβολίζεται στο ήπαρ προς γλυκιδαμίδιο—μία ένωση με ενισχυμένη ικανότητα πρόκλησης βλάβης στο DNA, επιτείνοντας τους καρκινογόνους κινδύνους. (Friedman, 2003)

Ιδιαίτερη προσοχή συνιστάται σε ευάλωτους πληθυσμούς, όπως έγκυες και θηλάζουσες γυναίκες, καθώς υπάρχουν ενδείξεις διαπερατότητας του ακρυλαμιδίου στο μητρικό γάλα, με δυνητικές συνέπειες για το νεογνό. Πέραν των νευροτοξικών και γονοτοξικών ιδιοτήτων του, η ουσία αυτή έχει επίσης συνδεθεί με ενδοκρινικές διαταραχές που ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά τη γονιμότητα και τη μεταβολική ομοιόσταση. (Friedman, 2003)

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, η περιορισμένη έκθεση στο ακρυλαμίδιο κρίνεται αναγκαία για την προαγωγή και διατήρηση της δημόσιας υγείας. Η εφαρμογή διατροφικών πρακτικών που περιλαμβάνουν μείωση της κατανάλωσης τροφίμων υψηλής θερμικής επεξεργασίας—όπως τηγανητά, ψητά και έτοιμα σνακ—αποτελεί ουσιώδες μέτρο πρόληψης. Η επιστημονική κοινότητα επισημαίνει την ανάγκη για διαρκή επιτήρηση και ενημέρωση του κοινού, ώστε να διασφαλιστεί η ελαχιστοποίηση της συνολικής έκθεσης στον εν λόγω χημικό παράγοντα. (Friedman, 2003)

1.3.2 Επιπτώσεις στο Νευρικό Σύστημα

Εκτενείς πειραματικές μελέτες που έχουν εστιάσει στις νευροτοξικές ιδιότητες του ακρυλαμιδίου έχουν αναδείξει σαφή και επαναλαμβανόμενα πρότυπα τοξικότητας σε πλειάδα ζωικών ειδών. Σε πρότυπα μελετών με ποντικούς, η προσδιοριζόμενη μέση θανατηφόρα δόση (LD₅₀) κυμαίνεται μεταξύ 107 και 251 mg/kg σωματικού βάρους, γεγονός που αποδεικνύει τη σημαντική τοξικότητα της ουσίας σε αυτά τα επίπεδα. Παρόμοια ευαισθησία καταγράφεται και σε ινδικά χοιρίδια, όπου οι θανατηφόρες

δόσεις προσδιορίζονται εντός του εύρους 150–180 mg/kg. (National Toxicology Program., 2005)

Αξιοσημείωτο είναι ότι μεγαλύτερα θηλαστικά φαίνεται να παρουσιάζουν υψηλότερη ανεκτικότητα στην ουσία, πιθανώς λόγω διαφορών στον μεταβολισμό ή στη φυσιολογία που συνδέονται με το σωματικό μέγεθος. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας επισημαίνει ότι δεν έχει οριστεί κάποιο ασφαλές κατώτατο όριο ημερήσιας πρόσληψης για το ακρυλαμίδιο, γεγονός που ενισχύει την αντίληψη ότι ακόμη και χαμηλές συγκεντρώσεις ενδέχεται να ενέχουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. (National Toxicology Program., 2005)

Παρότι η τοξικότητα σε χαμηλές δόσεις κρίνεται σχετικά περιορισμένη, δεν θα πρέπει να παραγνωρίζεται η εν δυνάμει νευροτοξική δράση του ακρυλαμιδίου ακόμη και σε υποτοξικά επίπεδα έκθεσης. Ως εκ τούτου, κρίνεται απαραίτητη η διαρκής επιτήρηση της διατροφικής και περιβαλλοντικής έκθεσης στον συγκεκριμένο παράγοντα, στο πλαίσιο της πρόληψης και της διασφάλισης της δημόσιας υγείας. (National Toxicology Program., 2005)

Το 2002, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) σε συνεργασία με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) δημοσίευσαν μια λεπτομερή αξιολόγηση κινδύνου σχετικά με την τοξικότητα του ακρυλαμιδίου που προέρχεται από τη διατροφική πρόσληψη. Στο πλαίσιο αυτής της αξιολόγησης, καθορίστηκε η τιμή της "μη παρατηρούμενης δυσμενούς επίδρασης" (NOAEL – No Observable Adverse Effect Level) στα 0,5 mg/kg σωματικού βάρους ημερησίως σε ζωικά μοντέλα, ενώ το ελάχιστο επίπεδο στο οποίο αρχίζουν να εμφανίζονται αρνητικές επιπτώσεις (LOAEL – Lowest Observable Adverse Effect Level) εκτιμήθηκε στα 2 mg/kg ημερησίως (FAO/WHO, 2002).

Βάσει αυτών των τιμών, υπολογίζεται ότι μία γυναίκα με σωματικό βάρος 60 kg μπορεί να προσλαμβάνει μέχρι 30 mg ακρυλαμιδίου ημερησίως χωρίς προφανή κίνδυνο. Αντίστοιχα, για έναν άνδρα 82 kg, το αντίστοιχο όριο προσδιορίζεται στα 41 mg/ημέρα. Σε ό,τι αφορά τον παιδικό πληθυσμό, για ένα παιδί μέσου βάρους 9 kg, η αναλογικά ασφαλής ημερήσια πρόσληψη εκτιμάται στα 4,5 mg (Erkekoglu & Baydar, 2014).

Στην επιστημονική βιβλιογραφία υπάρχουν επαρκή πειραματικά και κλινικά δεδομένα που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη νευρολογικών επιδράσεων του ακρυλαμιδίου στον άνθρωπο (Müller et al., 2015). Σε ζωικά πειράματα, η νευροτοξικότητα έχει καταγραφεί ύστερα από χορήγηση από το στόμα σε δόσεις της τάξης των 126 mg/kg σε ποντίκια και κουνέλια, και 100 mg/kg σε σκύλους (Konings et al., 2003).

Οι νευρολογικές διαταραχές που παρατηρούνται περιλαμβάνουν κινητική αστάθεια (αταξία), μυϊκή αδυναμία καθώς και αιμωδίες (μυδιάσματα) στα άκρα. Τα συμπτώματα αυτά έχουν αναφερθεί και σε εργαζομένους που έχουν εκτεθεί στο ακρυλαμίδιο για παρατεταμένες περιόδους σε χαμηλά επίπεδα. Επιπλέον, πειραματική έκθεση έχει συνδεθεί με αυτόνομη νευροπάθεια, εκδηλούμενη ως διαταραχές της ούρησης, όπως κατακράτηση ή δυσλειτουργία αντανεκλαστικών του ουροποιητικού συστήματος, καθώς και ανεπαρκής αγγειοκινητικός έλεγχος (Erkekoglu & Baydar, 2014).

1.3.2 *Επιδημιολογικές Μελέτες σε Ζώα και Ανθρώπους*

Υπάρχουν πολυάριθμες αναφορές περιστατικών που καταγράφουν νευρολογικές επιπτώσεις σε ανθρώπους κατόπιν έκθεσης σε ακρυλαμίδιο, με συμπτώματα που αφορούν τόσο το κεντρικό όσο και το περιφερικό νευρικό σύστημα. Οι εκδηλώσεις περιλαμβάνουν μείωση της κινητικής ικανότητας και μυϊκή αδυναμία, υποδηλώνοντας δυσλειτουργία νευρομυϊκής φύσης (Gjerløff et al., 2001).

Επιπλέον, υπάρχουν δεδομένα από διατομεακές (cross-sectional) μελέτες που βασίστηκαν σε αυτοαναφερόμενα συμπτώματα καθώς και σε αντικειμενικές νευρολογικές αξιολογήσεις εργαζομένων που είχαν πιθανή έκθεση σε ακρυλαμίδιο μέσω εισπνοής, δερματικής επαφής ή και από του στόματος (Hagmar et al., 2001). Αν και τα εν λόγω στοιχεία ενισχύουν τη σύνδεση της έκθεσης σε ακρυλαμίδιο με νευροτοξικότητα, οι μελέτες αυτές δεν παρέχουν επαρκείς πληροφορίες σχετικά με τη σχετική συμβολή των επιμέρους οδών έκθεσης (εισπνευστική, δερματική, γαστρεντερική), τη συσχέτιση δόσης-αντίδρασης ή άλλους συγχυτικούς παράγοντες. Κατά συνέπεια, δεν θεωρούνται κατάλληλες για την εξαγωγή ποσοτικών εκτιμήσεων κινδύνου.

Στη μελέτη των He et al. (1989), αξιολογήθηκαν δείκτες υγείας σε εργαζομένους οι οποίοι εργάστηκαν για χρονικό διάστημα 1 έως 18 μηνών σε εργοστάσιο στην Κίνα, το οποίο ξεκίνησε την παραγωγή ακρυλαμιδίου και πολυακρυλαμιδίου το 1984. Ως ομάδα σύγκρισης χρησιμοποιήθηκαν άτομα που δεν είχαν εκτεθεί, αλλά εργάζονταν στην ίδια γεωγραφική περιοχή. Σύμφωνα με αναλύσεις αέρα με τη μέθοδο της αερίου χρωματογραφίας, οι συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου στο χώρο εργασίας μεταξύ Μαρτίου και Ιουνίου 1985 (περίοδος αυξημένης παραγωγής) κυμαίνονταν από 5,56 έως 9,02 mg/m³. Μετά τον Ιούλιο του ίδιου έτους, οι συγκεντρώσεις μειώθηκαν σημαντικά, με μέση τιμή 0,0324 mg/m³ (χωρίς να αναφέρεται εύρος τιμών).

Η αξιολόγηση των εργαζομένων πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο του 1985. Διαπιστώθηκε εκτεταμένη δερματική έκθεση στο μονομερές ακρυλαμίδιο, καθώς το νερό που χρησιμοποιούσαν για το πλύσιμο των χεριών περιείχε συγκέντρωση 410 mg/L ακρυλαμιδίου. Στο πλαίσιο της μελέτης, πραγματοποιήθηκαν προσωπικές συνεντεύξεις για την καταγραφή δημογραφικών δεδομένων, επαγγελματικής πορείας, συμπτωμάτων και ιστορικού υγείας. Επιπλέον, διενεργήθηκαν σωματικές και νευρολογικές εξετάσεις, έλεγχοι οπτικής οξύτητας και πεδίου, μετρήσεις θερμοκρασίας δέρματος, ηλεκτροκαρδιογραφήματα, εγκεφαλογραφήματα και ηλεκτρονευρομυογραφήματα. Η ηλεκτρονευρομυογραφική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε 69 εργαζόμενους της εκτεθειμένης ομάδας και 48 άτομα της ομάδας αναφοράς.

Στην εμπεριστατωμένη εργασία τους, οι Calleman και συνεργάτες (1994) διερεύνησαν τις επιδράσεις της επαγγελματικής έκθεσης σε ακρυλαμίδιο και ακρυλονιτρίλιο σε εργατικό δυναμικό κινεζικών βιομηχανικών μονάδων. Το δείγμα της μελέτης περιλάμβανε 41 εργαζόμενους με ιστορικό έκθεσης διάρκειας από έναν μήνα έως και 11,5 έτη, με τη μέση διάρκεια να εκτιμάται γύρω στα τρία έτη. Οι συγκεντρώσεις των αερομεταφερόμενων σωματιδίων ακρυλαμιδίου καταγράφονταν συστηματικά, αποκαλύπτοντας μέσες τιμές περί το 1,07 mg/m³ κατά την κανονική λειτουργία των εγκαταστάσεων, οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις έφτασαν τα 3,27 mg/m³. Κατά την περίοδο συλλογής των βιολογικών δειγμάτων, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις είχαν υποχωρήσει στα επίπεδα των 0,58–0,61 mg/m³, πιθανώς ως απόρροια βελτιωμένων διαδικασιών παραγωγής ή ενισχυμένων μέτρων προστασίας.

Για τη συλλογή αναλυτικών στοιχείων, εφαρμόστηκαν δομημένα ερωτηματολόγια που κάλυπταν το δημογραφικό προφίλ των συμμετεχόντων, τις συνήθειες ζωής, το ατομικό και οικογενειακό ιατρικό ιστορικό, καθώς και τυχόν συμπτωματολογία που θα μπορούσε να σχετίζεται με νευροτοξική δράση των υπό μελέτη ουσιών. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν εμπειριστατωμένες νευρολογικές εκτιμήσεις προκειμένου να εντοπιστούν πρώιμες ενδείξεις νευρικής δυσλειτουργίας, που ενδέχεται να αποδίδονται στην έκθεση σε ακρυλαμίδιο ή ακρυλονιτρίλιο. Οι αξιολογήσεις αυτές αποδείχθηκαν καθοριστικές για την τεκμηρίωση των πιθανών επιβλαβών συνεπειών των εν λόγω χημικών παραγόντων. Συνολικά, τα ευρήματα της μελέτης ανέδειξαν τη σημασία της συστηματικής παρακολούθησης των επαγγελματικών εκθέσεων και την αναγκαιότητα λήψης αποτελεσματικών μέτρων για την πρόληψη της χημικής επιβάρυνσης σε βιομηχανικά περιβάλλοντα.

Δεν υπάρχουν καταγεγραμμένα περιστατικά θανάτων ανθρώπων που να σχετίζονται με την από του στόματος έκθεση σε ακρυλαμίδιο.

Αντιθέτως, πειραματικές μελέτες σε ζώα έχουν δείξει ότι η οξεία από του στόματος χορήγηση ακρυλαμιδίου μπορεί να είναι θανατηφόρα. Οι αναφερόμενες τιμές οξείας τοξικότητας (LD_{50}) σε αρουραίους κυμαίνονται μεταξύ 150 και 413 mg/kg σωματικού βάρους, σύμφωνα με αποτελέσματα από διάφορες μελέτες (American Cyanamid Company 1973). Αντίστοιχα, για άλλα ζωικά είδη όπως ποντίκια, ινδικά χοιρίδια και κουνέλια, οι LD_{50} τιμές κυμαίνονται από 107 έως 195 mg/kg (Hashimoto et al. 1981).

Η επαναλαμβανόμενη από του στόματος χορήγηση έχει επίσης συσχετιστεί με θνητότητα σε ζωικά μοντέλα. Ενδεικτικά, ενώ μία μόνο δόση 100 mg/kg σε αρουραίους δεν προκάλεσε θανάτους, η επανάληψή της μετά από 24 ώρες είχε θανατηφόρα αποτελέσματα. Επιπλέον, σε μελέτη των Sublet et al. (1989), παρατηρήθηκε θνησιμότητα σε αρσενικούς αρουραίους Long-Evans μετά από χορήγηση 75 mg/kg/ημέρα για πέντε συνεχόμενες ημέρες. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και σε μεγαλύτερες περιόδους έκθεσης με χαμηλότερες ημερήσιες δόσεις. Για παράδειγμα, χορήγηση 50 mg/kg/ημέρα επί 12 ημέρες εντός 15 ημερών οδήγησε σε θανάτους που εμφανίστηκαν λίγες ημέρες μετά την τελευταία δόση (Fullerton & Barnes 1966).

Σε άλλη μελέτη (NTP 2011b), όλα τα ποντίκια (τέσσερα ανά φύλο) που κατανάλωσαν ακρυλαμίδιο μέσω πόσιμου ύδατος σε δόση περίπου 150 mg/kg/ημέρα εμφάνισαν

σοβαρή επιδείνωση της κατάστασής τους και οδηγήθηκαν σε ευθανασία την 10η ημέρα. Δεν καταγράφηκαν θάνατοι σε ζώα που έλαβαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις για 14 ημέρες, με εκτιμώμενες δόσεις από 2 έως 76 mg/kg/ημέρα, είτε μέσω νερού είτε τροφής (έως 75 mg/kg/ημέρα). Αντιθέτως, σε μελέτες με αρουραίους, ένας αρσενικός του ομίλου υψηλής δόσης (77 mg/kg/ημέρα) απεβίωσε, ενώ δεν υπήρξαν θάνατοι σε θηλυκούς που εκτέθηκαν έως 70 mg/kg/ημέρα (νερό) ή 63 mg/kg/ημέρα (τροφή), ούτε σε αρσενικούς που έλαβαν τροφή με συγκέντρωση έως 52 mg/kg/ημέρα.

Σε άλλη περίπτωση, η χορήγηση 30 mg/kg/ημέρα μέσω γαστροσωλήνα είχε ως αποτέλεσμα τον θάνατο 4 από 10 αρσενικών και 2 από 10 θηλυκών αρουραίων κατά την τρίτη εβδομάδα (Schulze & Boysen 1991). Δεν σημειώθηκαν θάνατοι σε αρουραίους και ποντίκια που κατανάλωναν νερό με ακρυλαμίδιο για 13 εβδομάδες, με εκτιμώμενες δόσεις έως 22–26 mg/kg/ημέρα (αρουραίοι) και 70–83 mg/kg/ημέρα (ποντίκια) (NTP 2011b). Ωστόσο, η χορήγηση μέσω τροφής επί 13 εβδομάδες οδήγησε σε θανάτους δύο αρσενικών ποντικών σε δόσεις 32 και 59 mg/kg/ημέρα, ενώ δεν καταγράφηκαν θάνατοι στις θηλυκές με δόσεις έως 64 mg/kg/ημέρα ούτε στους αρουραίους με μέγιστες δόσεις 14 και 18 mg/kg/ημέρα αντίστοιχα.

Τέλος, σε μακροχρόνια μελέτη διάρκειας δύο ετών, όπου αρουραίοι και των δύο φύλων έλαβαν ακρυλαμίδιο μέσω νερού σε ημερήσια δόση 2 mg/kg, παρατηρήθηκε μείωση της επιβίωσης κατά τους τελευταίους τέσσερις μήνες, η οποία ήταν στατιστικά σημαντική μέχρι τη λήξη της μελέτης (Johnson et al. 1984, 1986). Αντίστοιχα αποτελέσματα σημειώθηκαν και σε άλλες μελέτες, όπου παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της επιβίωσης σε εκτιμώμενες δόσεις $\geq 0,9$ mg/kg/ημέρα για θηλυκούς αρουραίους, $\geq 4,6$ mg/kg/ημέρα για θηλυκά ποντίκια και 9 mg/kg/ημέρα για αρσενικούς αρουραίους.

1.4 Διατροφική Έκθεση και Επιπτώσεις στη Δημόσια Υγεία

1.4.1 Εκτιμωμένη Ημερήσια Πρόσληψη

Βάσει επιστημονικών δεδομένων, εκτιμάται ότι ποσοστό άνω του ενός τρίτου της συνολικής ενεργειακής πρόσληψης στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ευρώπη προέρχεται από τρόφιμα που περιέχουν ακρυλαμίδιο, μια οργανική ένωση η οποία έχει

χαρακτηρίζεται ως πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο από διεθνείς οργανισμούς αξιολόγησης κινδύνου. Το ακρυλαμίδιο σχηματίζεται ενδογενώς κατά τη θερμική επεξεργασία τροφών πλούσιων σε άμυλο, κυρίως μέσω μεθόδων όπως το τηγάνισμα, το ψήσιμο και η φρυγανισή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. (Mucci LA et al. 2008)

Η μέση ημερήσια διατροφική πρόσληψη ακρυλαμιδίου στους ενήλικες ανέρχεται σε περίπου 0,5 µg ανά κιλό σωματικού βάρους, ενώ στα παιδιά, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης συγκεκριμένων κατηγοριών τροφίμων, η πρόσληψη ενδέχεται να είναι υψηλότερη. Επιδημιολογικές μελέτες μεγάλης κλίμακας έχουν επιχειρήσει να διερευνήσουν την πιθανή σχέση μεταξύ της διατροφικής έκθεσης σε ακρυλαμίδιο και της εμφάνισης κακοήθων νεοπλασιών, όπως καρκίνοι του παχέος εντέρου, του ορθού, των νεφρών, της ουροδόχου κύστης και των μαστών. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών δεν καταδεικνύουν σαφή ή στατιστικώς σημαντική σύνδεση μεταξύ της πρόσληψης ακρυλαμιδίου μέσω της διατροφής και της καρκινογένεσης. (Mucci LA et al. 2008)

Τα παραπάνω ευρήματα υποστηρίζονται και από μελέτες σε ζωικά πρότυπα, οι οποίες γενικά καταδεικνύουν ότι τα επίπεδα ακρυλαμιδίου που προσλαμβάνονται υπό φυσιολογικές διατροφικές συνθήκες δεν επάγουν καρκινογόνες επιδράσεις. Αν και η επιστημονική κοινότητα συνεχίζει να αξιολογεί ενδεχόμενους μακροπρόθεσμους κινδύνους, τα έως τώρα δεδομένα υποδεικνύουν ότι η καθημερινή διατροφική έκθεση των περισσότερων ατόμων δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα καρκινικού κινδύνου. Παρ' όλα αυτά, η υιοθέτηση διατροφικών πρακτικών που περιορίζουν την κατανάλωση τροφών μαγειρεμένων σε υψηλές θερμοκρασίες και την υπερεπεξεργασία εξακολουθεί να θεωρείται μια προληπτική και ωφέλιμη στρατηγική για τη διατήρηση της συνολικής υγείας. (Mucci LA et al. 2008)

food group	acrylamide concentration (μ /kg)	
	median	min—max
potato crisps (U.S., chips)	1200	330–2300
French fries	450	300–1100
pan-fried potatoes	300	
biscuits and crackers	410	<30–650
crisp breads	140	<30–1900
breakfast cereals	160	<30–1400
corn chips	150	120–180
soft breads	50	<30–160
Coffee	25	8–0

Εικόνα 6. Εκτιμώμενη Συγκέντρωση Ακρυλαμίδιου σε Διάφορα Τρόφιμα

Η εικόνα παρουσιάζει έναν πίνακα που περιλαμβάνει εκτιμώμενες συγκεντρώσεις ακρυλαμίδιου σε διάφορες ομάδες τροφίμων, όπως καταγράφηκαν από τη Σουηδική Εθνική Υπηρεσία Τροφίμων. Η συγκέντρωση του ακρυλαμίδιου εκφράζεται σε μικρογραμμάρια ανά κιλό τροφίμου (μ g/kg) και παρατίθενται τόσο οι μέσες (median) όσο και οι ελάχιστες-μέγιστες (min–max) τιμές για κάθε κατηγορία.

- Πατατάκια τύπου chips (Η.Π.Α.) παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση ακρυλαμίδιου, στα 1200 μ g/kg, με εύρος τιμών από 330 έως 2300 μ g/kg.
- Τηγανητές πατάτες (French fries) έχουν μέση τιμή 450 μ g/kg, κυμαινόμενη από 300 έως 1100 μ g/kg.
- Τηγανητές πατάτες στο τηγάνι φτάνουν τα 300 μ g/kg κατά μέσο όρο.
- Μπισκότα και κράκερς έχουν μέση τιμή 410 μ g/kg, με διακύμανση από λιγότερο από 30 έως 650 μ g/kg.
- Τραγανό ψωμί (crisp breads) καταγράφει μέση συγκέντρωση 140 μ g/kg, με μεγάλο εύρος έως και 1900 μ g/kg.
- Δημητριακά πρωινού έχουν μέση τιμή 160 μ g/kg, με εύρος <30 έως 1400 μ g/kg.
- Σνακ καλαμποκιού (corn chips) παρουσιάζουν μέση συγκέντρωση 150 μ g/kg, με τιμές μεταξύ 120 και 180 μ g/kg.
- Μαλακά ψωμιά καταγράφουν τη χαμηλότερη μέση συγκέντρωση στα 50 μ g/kg, με εύρος από <30 έως 160 μ g/kg.

- Καφές εμφανίζει τη μικρότερη συνολική συγκέντρωση ακρυλαμιδίου, με μέση τιμή 25 µg/kg και τιμές που κυμαίνονται από 8 έως 0 µg/kg.

Ο πίνακας αυτός καταδεικνύει ότι τα επεξεργασμένα και τηγανητά τρόφιμα, ιδιαίτερα τα προϊόντα πατάτας και τα δημητριακά, αποτελούν τις κυριότερες διατροφικές πηγές ακρυλαμιδίου, ενώ τρόφιμα όπως το μαλακό ψωμί και ο καφές παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερα επίπεδα. Τα δεδομένα αυτά είναι σημαντικά για την αξιολόγηση της διατροφικής έκθεσης στον κίνδυνο που σχετίζεται με την πρόσληψη ακρυλαμιδίου και υποστηρίζουν την ανάγκη περιορισμού της κατανάλωσης τροφίμων που έχουν υποστεί έντονη θερμική επεξεργασία.

1.4.2 Ευάλωτες Πληθυσμιακές Ομάδες

Οι ευάλωτες πληθυσμιακές ομάδες όσον αφορά την έκθεση σε ακρυλαμίδιο μέσω της διατροφής περιλαμβάνουν κυρίως τα παιδιά, ιδίως τα βρέφη και τα νήπια, καθώς και τους εφήβους. Ο αυξημένος κίνδυνος για αυτές τις ηλικιακές ομάδες αποδίδεται στο γεγονός ότι η πρόσληψη τροφής ανά κιλό σωματικού βάρους είναι σημαντικά υψηλότερη συγκριτικά με τους ενήλικες, γεγονός που συνεπάγεται και μεγαλύτερη σχετική έκθεση σε ακρυλαμίδιο. (Timmermann et al. 2021)

Παιδιά και Έφηβοι:

Επιδημιολογικές μελέτες έχουν τεκμηριώσει σταθερά ότι τα παιδιά και οι έφηβοι προσλαμβάνουν μεγαλύτερες ποσότητες ακρυλαμιδίου ανά μονάδα σωματικού βάρους. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται τόσο με την αυξημένη ενεργειακή κατανάλωση στις ηλικίες αυτές όσο και με τη συχνότερη κατανάλωση τροφίμων που είναι πλούσια σε ακρυλαμίδιο, όπως τα τηγανητά σνακ και τα πατατάκια. (Timmermann et al. 2021)

Βρέφη και Νήπια:

Η συγκεκριμένη υποομάδα χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερη ευαισθησία, δεδομένου ότι η πρόσληψη τροφής σε σχέση με το σωματικό βάρος είναι ακόμα μεγαλύτερη και, επιπλέον, η διατροφή τους ενδέχεται να περιλαμβάνει προϊόντα με αυξημένες συγκεντρώσεις ακρυλαμιδίου. (Timmermann et al. 2021)

Άλλες Ευπαθείς Ομάδες:

Αν και δίνεται έμφαση στις μικρές ηλικίες, ο πιθανός κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου λόγω διατροφικής έκθεσης στο ακρυλαμίδιο δεν αποκλείεται για τον γενικό πληθυσμό. Όπως αναφέρει η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA), η χρόνια κατανάλωση τροφών που περιέχουν ακρυλαμίδιο μπορεί να επηρεάσει την υγεία όλων των ηλικιακών ομάδων, ιδίως σε περιπτώσεις συστηματικής έκθεσης. (Timmermann et al. 2021)

Η παραπάνω επιστημονική προσέγγιση αναδεικνύει την ανάγκη για στοχευμένα μέτρα πρόληψης και διατροφικής εκπαίδευσης, με σκοπό τον περιορισμό της έκθεσης των ευάλωτων πληθυσμών στη συγκεκριμένη ουσία. (Timmermann et al. 2021)

1.4.3 Συσχέτιση με Χρόνιες Παθήσεις και Επιδημιολογικά Δεδομένα

Η νευροτοξικότητα αποτελεί την πλέον τεκμηριωμένη ανεπιθύμητη ενέργεια που απορρέει από τη στοματική έκθεση ανθρώπων σε ακρυλαμίδιο, όπως επιβεβαιώνεται από πλήθος πειραματικών και κλινικών δεδομένων που αντλούνται από μελέτες σε ανθρώπους και ζωικά πρότυπα. Παρότι η πλειονότητα των διαθέσιμων ερευνητικών ευρημάτων εστιάζει στις επιδράσεις στο ώριμο νευρικό σύστημα, αυξανόμενα στοιχεία εγείρουν ανησυχίες για πιθανούς κινδύνους στο αναπτυσσόμενο νευρικό σύστημα. Η ακριβής έκταση της τοξικής επίδρασης κατά τα στάδια ανάπτυξης παραμένει, ωστόσο, ελλιπώς διερευνημένη. Παρ' όλα αυτά, το ακρυλαμίδιο έχει καταδειχθεί ότι επηρεάζει δυσμενώς τη νευρική λειτουργία σε όλα τα στάδια της μεταγεννητικής ζωής, επηρεάζοντας άτομα ανεξαρτήτως ηλικίας. (Crump et al. 2001)

Η οξεία πρόσληψη ακρυλαμιδίου σε υψηλές δόσεις επηρεάζει κυρίως το κεντρικό νευρικό σύστημα, προκαλώντας σοβαρές νευρολογικές διαταραχές όπως σπασμούς, διαταραχές ύπνου, μεταβολές στη διάθεση, διαταραχές μνήμης, ψευδαισθήσεις και τρόμο. Αυτές οι συμπτωματολογικές εκδηλώσεις αντικατοπτρίζουν το ισχυρό νευροτοξικό προφίλ του ακρυλαμιδίου όταν προσλαμβάνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα και σε μεγάλες ποσότητες. Από την άλλη, η χρόνια έκθεση σε μικρότερες δόσεις συνδέεται με την εμφάνιση περιφερικής νευροπάθειας. Η νευροπάθεια αυτή συχνά παρουσιάζεται ως υποκειμενική αίσθηση μουδιάσματος ή μυρμηγκιάσματος με

κατανομή «σαν γάντι» ή «σαν κάλτσα», εντοπιζόμενη κυρίως στα άκρα. Επιπρόσθετα, αναφέρονται δυσλειτουργίες της θερμορρύθμισης μέσω εφίδρωσης, μυϊκή αδυναμία, καθώς και αταξία, δηλαδή έκπτωση του κινητικού συντονισμού και της ισορροπίας. Τα εν λόγω συμπτώματα ενδέχεται να εκδηλωθούν με καθυστέρηση αρκετών εβδομάδων ή μηνών από την αρχική έκθεση, ενώ στην περίπτωση παρατεταμένης έκθεσης, μπορεί να εμφανιστούν ακόμη και χρόνια αργότερα, καταδεικνύοντας τη σωρευτική δράση του ακρυλαμιδίου στον νευρικό ιστό. (Crump et al. 2001)

Τα πειραματικά δεδομένα από ζωικά μοντέλα προσφέρουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την παθογένεια και τη βαρύτητα των νευροπαθειών που επάγονται από το ακρυλαμίδιο. Οι μελέτες αυτές δείχνουν ότι τα ηλικιωμένα ζώα εμφανίζουν ταχύτερη και εντονότερη ανάπτυξη νευροτοξικών συμπτωμάτων σε σχέση με νεότερους οργανισμούς, γεγονός που αναδεικνύει τον ρόλο της ηλικίας ως καθοριστικού παράγοντα ευαισθησίας στη συγκεκριμένη τοξική ουσία. (Crump et al. 2001)

Πέρα από τη νευροτοξικότητα, το ακρυλαμίδιο έχει επίσης συσχετιστεί με βλάβες στον ιστό των όρχεων, γεγονός που υποδηλώνει την πιθανή επίδρασή του και στη λειτουργία του αναπαραγωγικού συστήματος. Η ικανότητα του ακρυλαμιδίου να επηρεάζει πολλαπλά βιολογικά συστήματα καθιστά επιτακτική την περαιτέρω διερεύνηση των υποκείμενων μηχανισμών τοξικότητας και την υιοθέτηση στρατηγικών περιορισμού της ανθρώπινης έκθεσης, με σκοπό την προστασία της δημόσιας υγείας. (WHO 2002)

Η αρχική εκτίμηση του κινδύνου για την ανθρώπινη έκθεση σε ακρυλαμίδιο από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ), η οποία πραγματοποιήθηκε το 1985, βασίστηκε κυρίως σε δεδομένα από πειραματικές μελέτες σε εργαστηριακούς αρουραίους, εστιάζοντας στις νευροτοξικές επιδράσεις. Στη μελέτη αναφοράς, οι αρουραίοι έλαβαν ημερήσια δόση 1 mg/kg σωματικού βάρους για διάστημα 93 ημερών. Από αυτά τα αποτελέσματα, ο ΠΟΥ καθόρισε ένα προσωρινό επίπεδο ανεκτής ημερήσιας πρόσληψης (TDI) στα 0,012 mg/kg σωματικού βάρους, εφαρμόζοντας έναν συντελεστή αβεβαιότητας 10 ώστε να ληφθούν υπόψη οι διαφορές μεταξύ ζωικών ειδών και ανθρώπων, καθώς και η ενδοειδική μεταβλητότητα. Ωστόσο, η αξιολόγηση αυτή παρουσίαζε περιορισμούς, καθώς επικεντρωνόταν αποκλειστικά στις οξείες νευροτοξικές επιδράσεις, χωρίς να περιλαμβάνει δεδομένα που να αφορούν χρόνιες ή

μακροχρόνιες εκθέσεις, ούτε λάμβανε υπόψη τη διακύμανση της ευαισθησίας μεταξύ διαφορετικών πληθυσμιακών ομάδων.(WHO 2002)

Με την πρόοδο της επιστημονικής έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες, το τοξικολογικό προφίλ του ακρυλαμιδίου έχει αναθεωρηθεί βάσει νέων πειραματικών δεδομένων. Οι μελέτες αυτές περιλαμβάνουν χρόνια πειράματα σε τρωκτικά και πρωτεύοντα θηλαστικά, τα οποία επέτρεψαν την καλύτερη κατανόηση των σχέσεων δόσης-απόκρισης και τον καθορισμό κρίσιμων επιπέδων τοξικότητας. Συγκεκριμένα, ερευνητικά ευρήματα από μακροχρόνια κατανάλωση νερού με ακρυλαμίδιο από αρουραίους και μη ανθρώπινα πρωτεύοντα, έχουν αναδείξει το ελάχιστο επίπεδο στο οποίο παρατηρούνται ανεπιθύμητες ενέργειες (LOAEL) στα 2 mg/kg/ημέρα, κυρίως ως περιφερική νευροπάθεια. Το αντίστοιχο επίπεδο χωρίς παρατηρούμενες αρνητικές επιδράσεις (NOAEL) για τους αρουραίους έχει καθοριστεί στο 0,5 mg/kg/ημέρα, γεγονός που καταδεικνύει ότι οι νευροτοξικές αντιδράσεις μπορούν να προκύψουν σε δόσεις χαμηλότερες από εκείνες που προηγουμένως θεωρούνταν ασφαλείς.(WHO 2002)

Επιπρόσθετη αξιοπιστία παρέχεται από μελέτες σε πρωτεύοντα, τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη φυσιολογική και μεταβολική ομοιότητα με τους ανθρώπους. Οι έρευνες αυτές κατέληξαν σε NOAEL μεταξύ 0,5 και 1,0 mg/kg/ημέρα όσον αφορά την εμφάνιση αλλοιώσεων στο περιφερικό νευρικό σύστημα. Η υψηλή αναλογικότητα των οργανισμών αυτών με τον άνθρωπο ενισχύει τη μεταφρασιμότητα των δεδομένων στην ανθρώπινη τοξικολογική αξιολόγηση. Περαιτέρω τεκμηρίωση προέρχεται από επιδημιολογικές μελέτες σε επαγγελματίες εκτεθειμένους πληθυσμούς στην Κίνα, στις οποίες διαπιστώθηκε θετική συσχέτιση μεταξύ επιπέδων ακρυλαμιδίου (μέσω αιμοσφαιρινικών βιοδεικτών) και εμφάνισης περιφερικής νευροπάθειας. Εργαζόμενοι που είχαν εκτεθεί για πάνω από δύο έτη σε ενώσεις όπως το ακρυλαμίδιο και το ακρυλονιτρίλιο εμφάνισαν υψηλότερη συχνότητα νευροπαθητικών συμπτωμάτων όταν τα επίπεδα έκθεσης υπερέβαιναν το 1 mg/kg/ημέρα, υποδεικνύοντας ένα κρίσιμο όριο για την εμφάνιση τοξικών επιδράσεων στον άνθρωπο.(Tyl et al. 2000)

Η αρχική προσέγγιση του ΠΟΥ φαίνεται να υποεκτιμά τον πραγματικό κίνδυνο που ενέχει η χρόνια ανθρώπινη έκθεση σε ακρυλαμίδιο, καθώς βασιζόταν σε περιορισμένα ζωικά δεδομένα και δεν ενσωμάτωνε μακροχρόνιες μελέτες ή επιδημιολογικές παρατηρήσεις. Η σύγχρονη βιβλιογραφία, η οποία περιλαμβάνει ευρήματα από

διαφορετικά είδη καθώς και δεδομένα από επαγγελματικά εκτεθειμένους πληθυσμούς, ενισχύει την ανάγκη αναθεώρησης των υπαρχόντων επιπέδων ασφαλούς έκθεσης. Παρότι εξακολουθούν να υπάρχουν αβεβαιότητες — όπως η διαπροσωπική ευαισθησία, οι διαφοροποιήσεις στις οδούς έκθεσης και οι αλληλεπιδράσεις με άλλους παράγοντες — η αυξανόμενη συναίνεση της επιστημονικής κοινότητας υπογραμμίζει την επιτακτική ανάγκη για επικαιροποιημένες πολιτικές διαχείρισης του κινδύνου και για περαιτέρω στοχευμένη έρευνα, προκειμένου να αποσαφηνιστεί η μακροχρόνια νευροτοξική δυναμική του ακρυλαμιδίου στον ανθρώπινο οργανισμό. (Tyl et al. 2000)

Οι επιδράσεις του ακρυλαμιδίου στη γονιμότητα έχουν τεκμηριωθεί κυρίως μέσω πειραματικών μελετών σε ζωικά μοντέλα. Σε αρσενικούς αρουραίους, η χορήγηση δόσεων ίσων ή άνω των 15 mg/kg σωματικού βάρους ημερησίως για πέντε συνεχόμενες ημέρες είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη γονιμότητα. Παρόμοια ευρήματα έχουν αναφερθεί και σε ποντικούς, όπου η ημερήσια χορήγηση έως και 12 mg/kg για τέσσερις εβδομάδες είχε αντίκτυπο στην αναπαραγωγική ικανότητα. Οι δυσμενείς αυτές επιπτώσεις φαίνεται να σχετίζονται κυρίως με μείωση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης των σπερματοζωαρίων. (Tyl et al. 2003)

Σε μελέτη επαναλαμβανόμενης έκθεσης, στην οποία τα ζώα έλαβαν περίπου 36 mg/kg ημερησίως από το στόμα για οκτώ εβδομάδες, παρατηρήθηκε εκφυλισμός σπερματιδίων και σπερματοκυττάρων, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση για άμεση τοξική επίδραση του ακρυλαμιδίου στο σπερματικό επιθήλιο. Ωστόσο, σε ορισμένες άλλες μελέτες, οι επιδράσεις στην αναπαραγωγική ικανότητα δεν ήταν πλήρως αποσαφηνισμένες, καθώς η μειωμένη σεξουαλική συμπεριφορά αποδόθηκε πιθανώς σε δευτερογενείς επιπλοκές, όπως η αδυναμία των οπίσθιων άκρων εξαιτίας της νευροπάθειας που προκαλεί το ακρυλαμίδιο. (Tyl et al. 2003)

Συνολικά, η διαθέσιμη επιστημονική τεκμηρίωση είναι επαρκής για να υποστηριχθεί ότι το ακρυλαμίδιο ασκεί αρνητικές επιδράσεις στη γονιμότητα των αρσενικών. Από ορισμένες μελέτες έχουν εξαχθεί επίπεδα χωρίς παρατηρούμενη αρνητική επίδραση (NOAEL). Συγκεκριμένα, μια μελέτη δύο γενεών σε αρουραίους (διάρκειας 10–11 εβδομάδων) προσδιόρισε NOAEL στα 2 mg/kg/ημέρα, ενώ μελέτη διάρκειας 27 εβδομάδων σε ποντίκια κατέληξε σε NOAEL 9 mg/kg/ημέρα. Αξιοσημείωτο είναι ότι το NOAEL για την αναπαραγωγική τοξικότητα στους αρουραίους είναι τετραπλάσιο από εκείνο που αφορά τη χρόνια νευροτοξικότητα (περιφερική νευροπάθεια), γεγονός

που υποδηλώνει ότι η προστασία έναντι των νευροτοξικών επιδράσεων πιθανόν να προσφέρει και επαρκή προστασία έναντι των διαταραχών στη γονιμότητα. (Tyl et al. 2003)

Παρ' όλα αυτά, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η τοξικότητα στους όρχεις ενδέχεται να εκδηλωθεί ταχύτερα και σε υψηλότερες δόσεις, γεγονός που δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς ως προς τη σχετική ευπάθεια του αναπαραγωγικού έναντι του νευρικού ιστού. Οι μοριακοί στόχοι του ακρυλαμιδίου σε σχέση με τη βλάβη των όρχεων δεν έχουν ακόμη αποσαφηνιστεί, αν και η ερευνητική προσοχή έχει στραφεί σε πρωτεϊνικά υποστρώματα, με ιδιαίτερη έμφαση στα μικροσωληνίσκια, που παίζουν κρίσιμο ρόλο στην κινητικότητα των σπερματοζωαρίων και τη δομική ακεραιότητα των κυττάρων της σπερματογένεσης. (Tyl et al. 2003)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟΥ

2.1 Σύγχρονες Τεχνικές Προσδιορισμού

Στη σύγχρονη αναλυτική χημεία, η ποσοτική και ποιοτική ανίχνευση ακρυλαμιδίου (AA) σε τρόφιμα επιτυγχάνεται κυρίως μέσω προηγμένων τεχνικών που συνδυάζουν χρωματογραφία και φασματομετρία μάζας. Μεταξύ αυτών, περιλαμβάνονται η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), η αέρια χρωματογραφία (GC), η υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC-MS/MS) και η αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας (GC-MS). Οι τεχνικές αυτές έχουν καθιερωθεί ως πρότυπα λόγω της εξαιρετικής τους ικανότητας να προσφέρουν υψηλή διακριτική ικανότητα, ευαισθησία, ακρίβεια και επαναληψιμότητα σε ποικίλες μήτρες τροφίμων. (Pan M et al. 2020)

Αν και οι απαιτήσεις σε εξειδικευμένο εξοπλισμό και λειτουργικό κόστος είναι αυξημένες, η αξιοπιστία και η αναλυτική ισχύς αυτών των μεθόδων τις καθιστούν αναντικατάστατες σε εφαρμογές ασφάλειας τροφίμων και συμμόρφωσης με κανονιστικά πλαίσια. Ιδιαίτερα η HPLC χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό του AA, συχνά με ανιχνευτές υπεριώδους ή ηλεκτροχημικούς, επιτρέποντας την ανίχνευση ακόμη και ιχνών της ουσίας. (Pan M et al. 2020)

Η χρήση GC-MS προϋποθέτει συνήθως παραγωγοποίηση του AA, προκειμένου να ξεπεραστούν οι περιορισμοί που σχετίζονται με τη χαμηλή πτητικότητα και την έντονη πολικότητά του. Αν και αυτό προσθέτει πολυπλοκότητα στην προετοιμασία του δείγματος, η τεχνική προσφέρει εξαιρετική ευαισθησία. Από την άλλη πλευρά, η LC-MS/MS, λόγω της δυνατότητάς της να παρακάμπτει την ανάγκη για παραγωγοποίηση, έχει γίνει ιδιαίτερα δημοφιλής, καθώς απλοποιεί τη διαδικασία, μειώνει τον χρόνο ανάλυσης και περιορίζει τις πιθανότητες τεχνικών σφαλμάτων. Επιπλέον, αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική σε σύνθετες μήτρες όπως μαγειρεμένα ή επεξεργασμένα τρόφιμα, όπου η παρουσία ποικίλων ενώσεων μπορεί να παρεμβάλλεται στην ανίχνευση. (Pan M et al. 2020)

Νεότερες τεχνικές έχουν εστιάσει στη βελτιστοποίηση της απόδοσης και στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η μέθοδος μη υδατικής GC-MS που ανέπτυξε η ομάδα των Luo και συνεργατών, επιτρέπει την ταχεία και ευαίσθητη ανίχνευση AA σε

ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας (~40 °C), ελαχιστοποιώντας τη θερμική υποβάθμιση του αναλυόμενου συστατικού. Η παραγωγοποίηση πραγματοποιείται σε διάστημα μόλις ενός λεπτού, ενώ η μέθοδος επιτυγχάνει εξαιρετικά χαμηλό όριο ανίχνευσης (0,7 µg/kg) και υψηλό βαθμό γραμμικότητας ($R^2 = 0,99993$), με σχετική τυπική απόκλιση (RSD) μεταξύ 2,3% και 6,1%, χαρακτηριστικά που επιβεβαιώνουν τη σταθερότητα και ακρίβεια της τεχνικής. (Pan M et al. 2020)

Παράλληλα, η τεχνολογία LC-MS/MS έχει εξελιχθεί σε μια βιώσιμη εναλλακτική χωρίς ανάγκη παραγωγοποίησης, προσφέροντας λιγότερο περίπλοκες διαδικασίες προετοιμασίας και μειωμένο χημικό φορτίο στο περιβάλλον. Τέτοιες μέθοδοι είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για εργαστηριακά περιβάλλοντα με αυξημένες ανάγκες, όπως για συστηματικό έλεγχο γραμμών παραγωγής. (Pan M et al. 2020)

Επιπροσθέτως, η ερευνητική ομάδα των Calbiani και συνεργατών ανέπτυξε μια ταχεία μέθοδο αντίστροφης φάσης LC-MS, κατάλληλη για ανάλυση μαγειρεμένων προϊόντων. Χρησιμοποιώντας εκχύλιση με οξινισμένο νερό, πέτυχαν αποτελεσματική απομόνωση AA χωρίς ιδιαίτερη ανάγκη για εκτενή προεπεξεργασία. Η τεχνική παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία (LOD <15 µg/kg) και εξαιρετική επαναληψιμότητα (RSD <1,5%), καθιστώντας την ιδιαίτερα κατάλληλη για αναλύσεις ρουτίνας. (Pan M et al. 2020)

Συνοψίζοντας, η σύγχρονη προσέγγιση στον εντοπισμό ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα στηρίζεται σε ένα ευρύ φάσμα εξελιγμένων αναλυτικών τεχνικών, όπου η συμβολή της χρωματογραφίας και της φασματομετρίας μάζας είναι καθοριστική. Οι παραδοσιακές τεχνικές, όπως η HPLC και η GC-MS, εξακολουθούν να προσφέρουν αξιόπιστα αποτελέσματα, ενώ νεότερες καινοτομίες, όπως οι μεθοδολογίες των Luo και Calbiani, διευρύνουν τις δυνατότητες ανάλυσης σε όρους ταχύτητας, ευαισθησίας και περιβαλλοντικής φιλικότητας. Οι εξελίξεις αυτές ενισχύουν τις προσπάθειες διασφάλισης της ποιότητας και της ασφάλειας τροφίμων, ανταποκρινόμενες στις απαιτήσεις της δημόσιας υγείας σε παγκόσμιο επίπεδο. (Pan M et al. 2020)

2.1.1 Χρωματογραφικές Τεχνικές

Μέθοδοι Ανάλυσης Ακρυλαμιδίου Βασισμένες σε Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Η ποσοτική προσδιοριστική ανάλυση του ακρυλαμιδίου (AA) σε καθαρισμένα εκχυλίσματα δύναται να πραγματοποιηθεί απευθείας μέσω τεχνικών υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Για τον σκοπό αυτόν, χρησιμοποιούνται συστήματα ανίχνευσης είτε υπεριώδους απορρόφησης (UV) είτε φασματομετρίας μάζας (MS). Η τεχνική LC-UV είναι κατάλληλη για δείγματα τροφίμων με υψηλές συγκεντρώσεις AA, όπου η ευαισθησία της μεθόδου δεν αποτελεί καθοριστικό περιορισμό (Castle & Eriksson, 2005). Ωστόσο, δεδομένου ότι το AA δεν διαθέτει χρωμοφόρο ομάδα, η απορρόφηση ανιχνεύεται σε σχετικά χαμηλά μήκη κύματος (195–205 nm), τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλή εκλεκτικότητα, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει την αξιοπιστία των μετρήσεων σε τρόφιμα με πολύπλοκες μήτρες (Bermudo et al., 2006)

Η αυξανόμενη απαίτηση για μεγαλύτερη ακρίβεια και ευαισθησία στην ανίχνευση AA έχει οδηγήσει στη διεύρυνση της χρήσης τεχνικών LC-MS/MS στην καθημερινή ανάλυση, καθώς προσφέρουν υψηλή εκλεκτικότητα και ευαισθησία, ενώ παράλληλα εξαλείφουν την ανάγκη για παραγωγοποίηση του αναλυομένου (Kerepci Tekkeli et al., 2012).

HPLC Χωρίς Παραγωγοποίηση

Ο Gokmen et al. (2005) ανέπτυξε μια απλή και γρήγορη HPLC μέθοδο με ανίχνευση μέσω φωτοδιοδικής συστοιχίας (DAD) για τον προσδιορισμό χαμηλών επιπέδων AA σε πατατοειδή προϊόντα. Χρησιμοποιήθηκαν στήλες Atlantis dC18 ή HILIC και κινητή φάση με βάση το νερό, με απορρόφηση στα 226 nm. Η μέθοδος παρουσίασε όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) 4,0 µg/kg, ενώ οι αποδόσεις ανάκτησης κυμάνθηκαν από 92,8 έως 96,2%, με RSD κάτω του 5%. Η εγκυρότητα της ανάλυσης επιβεβαιώθηκε με LC-MS τεχνική βασισμένη σε ιονισμό μέσω χημικής ιοντοποίησης σε ατμοσφαιρική πίεση (APCI).

Μια ακόμη προσέγγιση βασισμένη σε φυσιολογική φάση HPLC με UV ανίχνευση στα 200 nm εφαρμόστηκε για την ποσοτική ανάλυση AA σε τρόφιμα (Paleologos &

Kontoninas, 2005). Η τεχνική στηρίζεται σε στήλη Aminex HPX-87H και χρήση θεικού οξέος 0,01 M ως κινητή φάση. Υπό αυτές τις συνθήκες, το AA μετατρέπεται σε ιονισμένη μορφή, διευκολύνοντας τη διαχωριστική ικανότητα μέσω αλληλεπιδράσεων οξέος-βάσης. Το όριο ανίχνευσης (LOD) ήταν 10 µg/L, ενώ η ενδο- και διαημερή μεταβλητότητα παρέμεινε κάτω από το 1%.

Άλλη τεχνική, με βάση την ιοντική χρωματογραφία (IC), χρησιμοποιεί στήλη αποκλεισμού ιόντων (IonPac ICE-AS1) σε συνδυασμό με ανίχνευση UV και MS. Το AA διαχωρίζεται από τις παρεμβαλλόμενες ενώσεις της μήτρας και ανιχνεύεται μέσω PDA στα 202 nm. Χρησιμοποιείται ελουτροποιητικό διάλυμα φορμικού οξέος σε μίγμα ACN/νερού 30% v/v, με βελτιστοποίηση της σύστασης ώστε να μειωθεί ο χρόνος κατακράτησης και οι παρεμβολές (Cavalli et al., 2003).

Η μελέτη του Wang et al. (2008) εφαρμόζει αντίστροφη φάση HPLC με ανίχνευση UV στα 210 και 225 nm για την ανάλυση AA σε κινέζικα τηγανιτά προϊόντα. Η μέθοδος επιτυγχάνει ανάλυση σε συγκεντρώσεις 27–198 µg/kg, με ανάκτηση >78%, LOD 6 µg/kg και LOQ 23 µg/kg. Παρόμοιες μελέτες σε πατατάκια με ανίχνευση στα 202 nm δείχνουν εξαιρετική ευαισθησία (LOD 2,46 ng/g, LOQ 3,14 ng/g).

Επιπλέον, η τεχνική LC-MS με εναλλαγή στηλών (column switching), που εφαρμόστηκε από τους Takatsuki et al. (2003), προσφέρει ενισχυμένη εκλεκτικότητα μέσω της παρακολούθησης ιόντων (SIR mode). Τα χαρακτηριστικά ιόντα του AA (m/z 72 και 55) και του ισοτοπικού προτύπου [¹³C₃]-AA (m/z 73 και 56) επιτρέπουν ακριβή προσδιορισμό, με αποδόσεις ανάκτησης 99,5–101% και LOD/LOQ στα 9 και 30 ng/g αντίστοιχα.

Μέθοδοι Ανάλυσης Ακρυλαμιδίου με Χρήση Αέριας Χρωματογραφίας (GC)

Η αέρια χρωματογραφία (GC) χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό της ακρυλαμιδίου (AA) σε τρόφιμα, είτε με άμεση ανάλυση του αναλύτη είτε έπειτα από χημική παραγωγή (Oracz et al., 2011). Η παραγωγή προτιμάται στις περισσότερες περιπτώσεις λόγω της υψηλής πολικότητας και χαμηλής πτητικότητας της. Οι τεχνικές GC συνδυάζονται με διάφορες μεθόδους ανίχνευσης, όπως φασματομετρία μαζών (MS), φασματομετρία μαζών υψηλής ανάλυσης (HRMS), παγίδευση ιόντων (ion trap-MS), ανίχνευση σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD), φασματομετρία πτήσης χρόνου (HR-TOF-MS), μικρο-ECD, διπλή φασματομετρία μαζών (MS/MS), ανίχνευση αζώτου-

φωσφόρου (NPD) και ανίχνευση με φλόγα ιονισμού (FID). Από τις διαθέσιμες τεχνικές, η GC-MS αποτελεί τη συνηθέστερη επιλογή για τον προσδιορισμό ΑΑ σε τρόφιμα (Biedermann & Grob, 2008).

GC Μέθοδοι Χωρίς Παραγωγή

Αν και η άμεση ανάλυση μη παραγωγής της ΑΑ με GC-MS είναι λιγότερο πολύπλοκη, εφαρμόζεται σπάνια λόγω τεχνικών δυσκολιών (Taeymans et al., 2004). Οι κυριότερες προκλήσεις περιλαμβάνουν την απουσία χαρακτηριστικών ιόντων στο φάσμα μάζας της μη παραγωγής ΑΑ, την παρεμβολή ουσιών από τη μήτρα του δείγματος, και τη χαμηλή ανιχνευσιμότητα. Επίσης, παρατηρείται πιθανή δημιουργία ακρυλαμιδίου εντός του θερμαινόμενου εγχυτήρα από πρόδρομες ενώσεις όπως η ασπαράγίνη και τα αναγωγικά σάκχαρα. Η μεγάλη διαλυτότητα της ΑΑ στο νερό καθιστά δύσκολη την εξαγωγή της σε οργανικούς διαλύτες, ενώ η υψηλή πολικότητά της οδηγεί σε ανεπαρκή συγκράτηση σε συμβατικές GC στήλες. Επιπλέον, το 3-υδροξυπροπιονιτρίλιο μπορεί να συνεκλούεται με την ΑΑ, οδηγώντας σε ψευδώς υψηλές μετρήσεις (Zhang & Ren, 2009).

Για την υπέρβαση αυτών των περιορισμών, έχουν εφαρμοστεί διάφορες προσεγγίσεις: (α) χρήση GC-MS/MS για μείωση των παρεμβολών, (β) εκχύλιση με προπανόλη και αντικατάσταση με ακτονιτρίλιο ώστε να αποφεύγεται η συνεξαγωγή πρόδρομων ενώσεων, (γ) παραγωγή και στη συνέχεια εκχύλιση με οξικός αιθυλεστέρας και (δ) χρήση πολικών στατικών φάσεων, όπως πολυαιθυλενογλυκόλη (Carbowax) (Zhang et al., 2005).

Η άμεση ποσοτική ανάλυση ΑΑ με χρήση GC-MS βασισμένη σε παγίδευση ιόντων αναπτύχθηκε από τους Mastovska & Lehotay (2006), όπου εφαρμόστηκε εισαγωγή δείγματος χωρίς διαχωρισμό και φασματομέτρηση με χημική ιοντοποίηση (m/z 50–85). Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με dSPE και χρήση υλικού PSA για την απομάκρυνση πολικών συνυπαρχόντων.

Μια άλλη καινοτόμος μέθοδος περιλαμβάνει GC-HR-TOF-MS, η οποία επιτυγχάνει καλή διακριτική ικανότητα μεταξύ της ΑΑ και παρεμβαλλόμενων ουσιών. Οι αποδόσεις ανάκτησης κυμαίνονταν μεταξύ 97–108%, ενώ τα όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) κυμαίνονταν από 15 έως 40 $\mu\text{g/kg}$ (Dunovska et al., 2006).

Η χρήση θετικής χημικής ιοντοποίησης σε GC-MS/MS (GC-PCI-MS/MS) σε λειτουργία SRM, συνδυασμένη με DI-SPME, οδήγησε σε ανίχνευση AA σε νερό με όριο ανίχνευσης μόλις 0,1 µg/L (Lee et al., 2007). Οι συγκεντρώσεις που εντοπίστηκαν σε τηγανιτές πατάτες κυμαίνονταν μεταξύ 1,2 και 2,2 µg/g.

Επιπλέον, η GC-MS χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των επιπέδων AA σε παραδοσιακά ιταλικά τρόφιμα. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε λειτουργία SIM με χρήση ιόντων m/z 55, 71 και 72, με LOD 25 µg/kg (Tateo et al., 2007).

Μια ευαίσθητη μέθοδος GC-NPD αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό της AA σε τηγανισμένα προϊόντα πατάτας. Η ανάκτηση της AA άγγιξε το $106 \pm 8\%$ και το LOQ ήταν 0,5 ppm. Παρομοίως, η περιεκτικότητα σε AA σε δείγματα ψωμιού στο Ιράν εξετάστηκε με GC-FID, με LOD 25 µg/kg και συγκεντρώσεις από 26,43 έως 145,87 µg/kg (Motaghi et al., 2012).

Τέλος, αναπτύχθηκε μια πρακτική προσέγγιση με χρήση στηλών εκχύλισης ενεργού άνθρακα και GC-FID για την ανάλυση ποπ κορν και ρυζιού μαγειρεμένων σε φούρνο μικροκυμάτων, με LOD 3 ng/mL και LOQ 10 ng/mL (Sun et al., 2012).

2.1.2 Νέες Τεχνολογίες και Εξελίξεις στην Ανίχνευση

Οι πρόσφατες προσεγγίσεις στον τομέα της ανάλυσης του ακρυλαμιδίου ανταποκρίνονται στην αυξημένη ανάγκη για ταχεία και αξιόπιστη ανίχνευση του εν λόγω αναλυτή, ιδίως στο πλαίσιο της ταχέως εξελισσόμενης βιομηχανίας τροφίμων. Οι κλασικές μέθοδοι, όπως η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και η φασματοφωτομετρική ανάλυση, έχουν καθιερωθεί ως βασικά εργαλεία ποσοτικοποίησης του AA, προσφέροντας υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα των διαδικασιών προετοιμασίας δειγμάτων, η ανάγκη για εξειδικευμένο εξοπλισμό και η περιορισμένη ευελιξία για επιτόπιες ή αυτοματοποιημένες εφαρμογές περιορίζουν τη χρήση τους σε περιβάλλοντα μαζικών και άμεσων ελέγχων. (Pan M et al. 2020)

Αυτό έχει οδηγήσει στην αναζήτηση καινοτόμων, απλοποιημένων και οικονομικά βιώσιμων τεχνολογιών, οι οποίες να μπορούν να ενσωματωθούν λειτουργικά σε

συστήματα διασφάλισης ποιότητας. Τεχνολογικές πλατφόρμες όπως αισθητήρες, μικρορευστομηχανικά συστήματα (microfluidics) και ανοσοχημικές μέθοδοι αναδεικνύονται ως υποσχόμενες λύσεις, προσφέροντας πλεονεκτήματα όπως μικρή απαίτηση δείγματος, υψηλή ταχύτητα μέτρησης και δυνατότητα εφαρμογής σε πεδία εκτός εργαστηρίου. (Pan M et al. 2020)

Η τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (Capillary Electrophoresis – CE) αποτελεί μία από τις πλέον ελπιδοφόρες τεχνικές για τον προσδιορισμό του ΑΑ σε πολύπλοκες τροφικές μήτρες. Η μέθοδος αυτή ξεχωρίζει για τη δυνατότητα ταχύτατου διαχωρισμού, την υψηλή διακριτική ικανότητα και την ανάγκη για ελάχιστο όγκο δείγματος. Ωστόσο, λόγω του ουδέτερου χαρακτήρα του ασκορβικού οξέος σε φυσιολογικό pH, ο διαχωρισμός του βασισμένος αποκλειστικά στο ηλεκτρικό φορτίο παρουσιάζει προκλήσεις. Για την αντιμετώπιση αυτού του περιορισμού, έχουν εφαρμοστεί τεχνικές τροποποίησης της κινητής φάσης, όπως η χρήση επιφανειοδραστικών ιονικών ενώσεων και μικκυλίων, που διευκολύνουν τη μεταφορά ουδετέρων μορίων εντός του ηλεκτρικού πεδίου. (Pan M et al. 2020)

Μία χαρακτηριστική μελέτη είναι αυτή των Abd El-Hady et al., οι οποίοι αξιοποίησαν μικκυλιακό ιονικό υγρό σε συνδυασμό με υπερηχοβοηθούμενη εκχύλιση, ενισχύοντας την αποτελεσματικότητα τόσο της εκχύλισης όσο και του διαχωρισμού του ΑΑ. Η τεχνική αυτή προσέφερε αποδόσεις ανάκτησης άνω του 97% και όρια ανίχνευσης έως 0,71 $\mu\text{g/kg}$, τεκμηριώνοντας υψηλή ευαισθησία και αναπαραγωγιμότητα. Η υπερηχοβοηθούμενη εκχύλιση, επιπλέον, συνεισέφερε στη μείωση του απαιτούμενου χρόνου ανάλυσης. (Pan M et al. 2020)

Περαιτέρω βελτίωση της ανάλυσης επιτυγχάνεται μέσω στρατηγικών παραγωγοποίησης, οι οποίες προσδίδουν φορτίο στο μόριο του ΑΑ, καθιστώντας δυνατή τη διακριτή μετακίνησή του στην ηλεκτροφορητική διαδικασία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εργασία των Yang et al., όπου χρησιμοποιήθηκε αντίδραση θειόλης-ολεφίνης με κυστεΐνη για την παραγωγοποίηση του ΑΑ, επιτρέποντας την αποτελεσματικότερη ανίχνευσή του μέσω CE. (Pan M et al. 2020)

Πέρα από τις ηλεκτροφορητικές τεχνικές, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες, οι οποίοι βασίζονται σε τροποποιημένα ηλεκτρόδια για

την ταχεία και επιλεκτική ανίχνευση του AA. Οι διατάξεις αυτές προσφέρουν υψηλή ευαισθησία, φορητότητα και ιδανική εφαρμογή σε επιτόπιο έλεγχο. (Pan M et al. 2020)

Επιπλέον, η χρήση ανοσοχημικών προσδιορισμών, με αντισώματα ειδικά έναντι του AA ή παραγώγων του, επιτρέπει την ανάπτυξη ταχύτατων αναλύσεων, συχνά με φορητά συστήματα ανάγνωσης. (Pan M et al. 2020)

Συνοψίζοντας, η επιστημονική κοινότητα προσανατολίζεται σε ευέλικτες και τεχνολογικά προηγμένες μεθόδους ανάλυσης του ασκορβικού οξέος, που ανταποκρίνονται στις αυξημένες απαιτήσεις της βιομηχανίας τροφίμων για άμεσο, ακριβή και ποσοτικά αξιόπιστο έλεγχο. Η ενσωμάτωση τεχνικών όπως η CE με τροποποιημένες συνθήκες, οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες και οι ανοσοαναλυτικές εφαρμογές αναμένεται να ενισχύσουν σημαντικά τις δυνατότητες ποιοτικού ελέγχου τροφίμων με στόχο τη διασφάλιση της ασφάλειας και της συμμόρφωσης με τους κανονισμούς. (Pan M et al. 2020)

Οι ανοσοχημικές μέθοδοι αποτελούν θεμελιώδες εργαλείο της σύγχρονης αναλυτικής επιστήμης, διακρινόμενες για την ταχύτητα, την ευαισθησία και την υψηλή τους εκλεκτικότητα. Η βασική αρχή αυτών των τεχνικών στηρίζεται στις εξειδικευμένες και ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αντιγόνων (Ag) και αντισωμάτων (Ab), καθιστώντας δυνατή την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό ποικίλων μορίων σε σύνθετα δείγματα. Κατά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, οι τεχνολογικές εξελίξεις στον τομέα αυτό έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφόρων τύπων ανοσοδοκιμασιών, όπως οι ανοσοπροσδιορισμοί ενζυμικής σύνδεσης (ELISA), οι τεχνικές χημειοφωταύγειας και οι μέθοδοι φθορισμού. Η ευελιξία και η ακρίβεια που προσφέρουν τις καθιστούν ανεκτίμητες σε εφαρμογές όπως ο έλεγχος της ασφάλειας τροφίμων και οι ταχείες διαγνωστικές διαδικασίες. (Singh G et al. 2014)

Ωστόσο, η χρήση των ανοσοδοκιμών για την ανάλυση μικρών μορίων, όπως το ασκορβικό οξύ (AA), παρουσιάζει συγκεκριμένες προκλήσεις, κυρίως λόγω της μη ανοσογενούς φύσης αυτών των ενώσεων. Τα χαμηλού μοριακού βάρους μόρια, υπό φυσιολογικές συνθήκες, δεν επάγουν επαρκή ανοσολογική απόκριση για την παραγωγή ειδικών αντισωμάτων. Για την υπέρβαση αυτού του περιορισμού, εφαρμόζεται η τεχνική της σύζευξης των μικρών μορίων με μακρομοριακούς φορείς, όπως η αλβουμίνη ορού βοοειδών (BSA) ή η ωολευκωματίνη, ώστε να δημιουργούνται τροποποιημένα αντιγόνα ικανά να ενεργοποιήσουν το ανοσοποιητικό σύστημα. Τα

συζεύγματα αυτά χρησιμοποιούνται ως ανοσογόνα για την παραγωγή πολυκλωνικών αντισωμάτων με ειδικότητα έναντι του μικρού μορίου εντός του συζυγούς. (Singh G et al. 2014)

Η παρασκευή τέτοιων αντισωμάτων καθιστά εφικτό τον σχεδιασμό ιδιαίτερα ευαίσθητων και εκλεκτικών ανοσοανλυτικών μεθόδων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η έμμεση ανταγωνιστική ELISA (ic-ELISA), η οποία έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποδοτική για την ανίχνευση του AA. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ανταγωνιστική σύνδεση μεταξύ του ελεύθερου AA του δείγματος και ενός γνωστού ποσού συζευγμένου AA με φορέα, με σκοπό την πρόσδεση στο ειδικό αντίσωμα. Η έκταση της αντίδρασης του αντισώματος είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης του AA στο δείγμα, επιτρέποντας τον ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό του. (Singh G et al. 2014)

Η ανάπτυξη πολυκλωνικών αντισωμάτων έναντι παραγώγων του AA έχει οδηγήσει σε αξιοσημείωτη ενίσχυση της ευαισθησίας και της εξειδίκευσης των αντίστοιχων ανοσοανλύσεων. Ενδεικτική είναι η μελέτη των Singh και συνεργατών, οι οποίοι ανέπτυξαν μια μορφή ic-ELISA με στόχο το παράγωγο AA-3-MBA (3-μερκαπτοβενζοϊκό οξύ συζευγμένο με AA). Η μέθοδός τους παρουσίασε εξαιρετικά χαμηλό όριο ανίχνευσης, ικανό να προσδιορίσει συγκεντρώσεις της τάξης των 5,0 μg/kg σε τρόφιμα και 0,1 μg/L σε υδατικά δείγματα. Οι επιδόσεις αυτές καταδεικνύουν τη μεγάλη ευαισθησία και καταλληλότητα της μεθόδου για εφαρμογές παρακολούθησης και ελέγχου. (Singh G et al. 2014)

Αντίστοιχα, οι Wu και συνεργάτες συνέβαλαν στην περαιτέρω ενίσχυση των ανοσοδοκιμασιών για τον προσδιορισμό του AA, βελτιώνοντας τόσο τη διαγνωστική απόδοση όσο και την αναλυτική σταθερότητα των μεθόδων. Το έργο τους αντανακλά τις διαρκείς καινοτομίες στον χώρο της ανοσοχημείας, οι οποίες προωθούν την ανάπτυξη ταχέων, αξιόπιστων και οικονομικά βιώσιμων αναλυτικών εργαλείων. Η συνεχιζόμενη πρόοδος αναμένεται να ενισχύσει ακόμη περισσότερο τη χρησιμότητα των ανοσοδοκιμασιών, ενσωματώνοντας δυνατότητες πολυπαραμετρικού ελέγχου και αυτοματοποίησης, επεκτείνοντας την εφαρμογή τους σε τομείς όπως η διασφάλιση ποιότητας τροφίμων, η ιατρική διάγνωση και η περιβαλλοντική επιτήρηση.

Σε σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο ELISA, η ανοσοχρωματογραφική ταινία (ICS) συνιστά μια πιο καινοτόμο και φιλική προς τον τελικό χρήστη διαγνωστική

προσέγγιση, ιδιαίτερα κατάλληλη για τον άμεσο εντοπισμό του ακυλαμιδίου σε πραγματικές συνθήκες. Αν και η ELISA προσφέρει υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα, η εφαρμογή της προϋποθέτει σύνθετα πρωτόκολλα, παρατεταμένους χρόνους ανάλυσης και την παρουσία εξειδικευμένου εξοπλισμού, γεγονός που περιορίζει την αξιοποίησή της σε επιτόπια ή υπαίθρια περιβάλλοντα. Αντιθέτως, η τεχνολογία ICS παρέχει έναν απλό, φορητό και ταχέως ανταποκρινόμενο μηχανισμό ανίχνευσης, απαιτώντας ελάχιστη τεχνική κατάρτιση, κάτι που την καθιστά εξαιρετικά χρήσιμη για εφαρμογές όπως ο έλεγχος ποιότητας τροφίμων, η διατροφική εκτίμηση και η περιβαλλοντική ανάλυση.

Ένα σημαντικό βήμα προς την κατεύθυνση της ανίχνευσης του ακυλαμιδίου μέσω ICS έγινε από τους Assaat και συνεργάτες, οι οποίοι ανέπτυξαν ειδικά αντισώματα μέσω της ανοσοποίησης κουνελιών με συζευγμένο σύμπλοκο ακυλαμιδίου-φορέα. Συγκεκριμένα, το ακυλαμίδιο τροποποιήθηκε με N-ακρυλοξυηλεκτριμίδιο και στη συνέχεια προσδέθηκε στην αλβουμίνη ορού βοοειδών (BSA), σχηματίζοντας ένα ανοσογόνο σύμπλοκο. Η ενέσιμη χορήγηση του συζεύγματος στα πειραματόζωα προκάλεσε την παραγωγή πολυκλωνικών αντισωμάτων, τα οποία απομονώθηκαν και καθαρίστηκαν για αύξηση της ειδικότητας. Τα αντισώματα αυτά συζεύχθηκαν με νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs) για να καταστεί δυνατή η οπτική ανίχνευση στην ανοσοχρωματογραφική διάταξη. Στην τελική διάταξη της δοκιμαστικής ταινίας, το δείγμα μεταφέρεται μέσω τριχοειδούς δράσης, και σε περίπτωση παρουσίας ακυλαμιδίου, παρατηρείται ο σχηματισμός κόκκινης ζώνης στην περιοχή δοκιμής, λόγω της συσσώρευσης των AuNPs. Η ένταση του χρωματικού σήματος αυξάνεται ανάλογα με τη συγκέντρωση του αναλύτη, επιτρέποντας ημιποσοτική εκτίμηση. Η εν λόγω μέθοδος επέδειξε ικανότητα ανίχνευσης έως και 1 g/L ακυλαμιδίου, γεγονός που υπογραμμίζει τη χρηστικότητα της για την ταχεία επιβεβαίωση της παρουσίας του σε τρόφιμα, ποτά και συμπληρώματα. (Assaat L.D. et al. 2019)

Παρά την ευρεία αποδοχή που έχουν τύχει οι βιολογικοί ανοσοπροσδιορισμοί, όπως η ELISA και η ICS, λόγω της ταχύτητας και της αναλυτικής απόδοσης, παρουσιάζουν περιορισμούς. Οι διαδικασίες ανάπτυξής τους είναι απαιτητικές, περιλαμβάνοντας υψηλό κόστος αντιδραστηρίων και εξαρτώμενες από ευαίσθητους βιολογικούς παράγοντες. Επιπλέον, τα φυσικά αντισώματα είναι επιρρεπή σε μεταβολές εξωτερικών συνθηκών όπως η θερμοκρασία και το pH, γεγονός που ενδέχεται να οδηγήσει σε χαμηλή επαναληψιμότητα ή ψευδώς θετικά ευρήματα. Ως απάντηση σε

αυτά τα προβλήματα, έχει αναπτυχθεί η τεχνολογία μοριακής αποτύπωσης (MIT), η οποία βασίζεται στη σύνθεση πολυμερών με προκαθορισμένες θέσεις σύνδεσης, προσομοιώνοντας τη λειτουργία των φυσικών αντισωμάτων. Τα λεγόμενα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή (MIPs) παρουσιάζουν υψηλή χημική σταθερότητα, ανοχή στις περιβαλλοντικές μεταβολές και μπορούν να παραχθούν οικονομικά. Τέτοια τεχνητά αντισώματα έχουν ενσωματωθεί επιτυχώς σε βιομιμητικές παραλλαγές ELISA, προσφέροντας αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα και αξιοπιστία. (Assaat L.D. et al. 2019)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟΥ

3.1 Τεχνολογικές Παρεμβάσεις στη Βιομηχανία Τροφίμων

Η διαπίστωση αυξημένων επιπέδων ακρυλαμιδίου σε θερμικά επεξεργασμένα αμυλούχα τρόφιμα – χαρακτηριστικά σε προϊόντα όπως τα τηγανισμένα σνακ και οι πατάτες – αποτέλεσε το έναυσμα για την εντατική μελέτη των μηχανισμών σχηματισμού της συγκεκριμένης ουσίας. Τα ευρήματα που προέκυψαν από σχετικές εργαστηριακές και επιδημιολογικές έρευνες ανέδειξαν τον σχηματισμό του ακρυλαμιδίου ως αποτέλεσμα της θερμικής επεξεργασίας τροφών, μέσω αντιδράσεων Maillard μεταξύ ελεύθερης ασπαργίνης και αναγωγικών σακχάρων, κυρίως σε θερμοκρασίες άνω των 120 °C.

Η πρόκληση για τη βιομηχανία τροφίμων ήταν διπλή: αφενός, η ανάγκη διασφάλισης της ασφάλειας και ποιότητας των τελικών προϊόντων· αφετέρου, η διατήρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που καθιστούν τα τρόφιμα εμπορικά ελκυστικά. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο, διατυπώθηκε το κρίσιμο ερώτημα κατά πόσο είναι εφικτή η πλήρης απομάκρυνση του ακρυλαμιδίου από τις τροφές ή, τουλάχιστον, ο ουσιαστικός περιορισμός της συγκέντρωσής του χωρίς να υποβαθμιστεί η διατροφική και γευστική αξία.

Η απάντηση στο παραπάνω ερώτημα δεν ήταν άμεση, αλλά αποτέλεσε αντικείμενο συστηματικής και πολυεπίπεδης έρευνας. Πλήθος μελετών επικεντρώθηκαν στην αναγνώριση των κρίσιμων παραμέτρων που επηρεάζουν τον σχηματισμό ακρυλαμιδίου, καθώς και στην ανάπτυξη τεχνολογικών παρεμβάσεων που μπορούν να

εφαρμοστούν είτε κατά την προετοιμασία των πρώτων υλών είτε κατά τα τελικά στάδια επεξεργασίας. Οι ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώθηκαν σε μεταβολές του χρόνου και της θερμοκρασίας μαγειρέματος, τροποποιήσεις στη σύσταση των τροφών (π.χ. μείωση ασπαραγίνης), καθώς και στην ενσωμάτωση ενζυμικών ή άλλων χημικών παραγόντων που αναστέλλουν ή εκτρέπουν τη χημική πορεία που οδηγεί στον σχηματισμό ακρυλαμιδίου.

Ο σχηματισμός ακρυλαμιδίου σε θερμικά επεξεργασμένα τρόφιμα αποτελεί συνέπεια πολύπλοκων βιοχημικών διεργασιών, οι οποίες ελέγχονται από συγκεκριμένα γονίδια που σχετίζονται με τον μεταβολισμό των σακχάρων και των αμινοξέων. Στο πλαίσιο αυτό, η γενετική μηχανική προσφέρει στοχευμένες παρεμβάσεις, με σκοπό τη ρύθμιση της έκφρασης γονιδίων που εμπλέκονται στην παραγωγή πρόδρομων μορίων του ακρυλαμιδίου, όπως η ασπαραγίνη και η γλυκόζη.

Μια αξιοσημείωτη στρατηγική βασίζεται στη σίγαση του γονιδίου που κωδικοποιεί τη συνθετάση της ασπαραγίνης, μέσω της τεχνολογίας παρεμβολής RNA (RNA interference). Έχει αποδειχθεί ότι η μείωση της έκφρασης αυτού του ενζύμου σε πατατόφυτα μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική ελάττωση των επιπέδων ακρυλαμιδίου στα τελικά προϊόντα (Rommens et al., 2008).

Επιπρόσθετα, οι μεταγραφικοί ρυθμιστές SnRK1 και GCN2 έχουν αναγνωριστεί ως κρίσιμες γονιδιακές μονάδες που επηρεάζουν την αποθήκευση και αξιοποίηση των υδατανθράκων, καθώς και τη βιοσύνθεση αμινοξέων. Υπερέκφραση των SnRK1 οδηγεί σε φυτικά υλικά με αισθητά μειωμένα επίπεδα ελεύθερων σακχάρων (έως και 83% μείωση γλυκόζης) και ταυτόχρονη αύξηση του περιεχομένου σε άμυλο (McKibbin et al., 2006), μειώνοντας έτσι το δυναμικό σχηματισμού ακρυλαμιδίου κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Παρομοίως, η ενεργοποίηση της γονιδιακής έκφρασης του GCN2 έχει συσχετιστεί με αναστολή της σύνθεσης ασπαραγίνης (Byrne et al., 2012), γεγονός που περιορίζει τις συγκεντρώσεις του συγκεκριμένου αμινοξέος στις πρώτες ύλες. Με τον τρόπο αυτό, επιτυγχάνεται έμμεσος έλεγχος της αντίδρασης Maillard κατά την επεξεργασία τροφίμων όπως σιτάρι, αραβόσιτος και πατάτα, βελτιώνοντας τη διατροφική ασφάλεια σε τελικά προϊόντα ψησίματος ή τηγανίσματος.

Παρότι οι προσεγγίσεις αυτές προσφέρουν ταχύτητα, ακρίβεια και υψηλό βαθμό αποτελεσματικότητας στη μείωση του ακρυλαμιδίου, η εμπορική τους αξιοποίηση παραμένει περιορισμένη λόγω των αυστηρών κανονιστικών πλαισίων που διέπουν τη χρήση γενετικά τροποποιημένων οργανισμών (ΓΤΟ) σε πολλές χώρες. Ως εκ τούτου, συμβατικές καλλιεργητικές πρακτικές και επιλεκτικά βελτιωμένες ποικιλίες που οδηγούν σε χαμηλότερα επίπεδα πρόδρομων ενώσεων, προβάλλουν ως εναλλακτική λύση και αποτελούν αντικείμενο εντατικής έρευνας.

3.2 Ρόλος των Πρώτων Υλών και των Μεθόδων Επεξεργασίας

Η ποιότητα και η χημική σύσταση των πρώτων υλών παίζει καθοριστικό ρόλο στον σχηματισμό ακρυλαμιδίου κατά τη θερμική επεξεργασία τροφίμων. Ειδικότερα, η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ελεύθερης ασπαραγίνης και αναγωγικών σακχάρων – όπως η γλυκόζη και η φρουκτόζη – αποτελεί βασική προϋπόθεση για την ενεργοποίηση της αντίδρασης Maillard, από την οποία παράγεται το ακρυλαμίδιο σε θερμοκρασίες άνω των 120 °C. Συνεπώς, οι πρώτες ύλες με μειωμένο περιεχόμενο σε αυτές τις ενώσεις έχουν τη δυνατότητα να περιορίσουν τη δημιουργία της ένωσης στο τελικό προϊόν. (Friedman M. και Mottram D., 2005)

Η επιλογή της ποικιλίας και οι συνθήκες καλλιέργειας (όπως ο τύπος του εδάφους, η λίπανση, και ο χρόνος συγκομιδής) επηρεάζουν άμεσα τα επίπεδα των πρόδρομων ενώσεων στα φυτικά τρόφιμα. Για παράδειγμα, οι πατάτες που συγκομίζονται πρόωρα ή αποθηκεύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες συχνά παρουσιάζουν αυξημένη περιεκτικότητα σε αναγωγικά σάκχαρα, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα σχηματισμού ακρυλαμιδίου κατά το τηγάνισμα ή το ψήσιμο. (Friedman M. και Mottram D., 2005)

Παράλληλα, σημαντική επίδραση ασκούν και οι ίδιες οι τεχνολογικές διαδικασίες μεταποίησης. Παράμετροι όπως ο τύπος της θερμικής επεξεργασίας (τηγάνισμα, ψήσιμο, φρύξη), η θερμοκρασία, ο χρόνος έκθεσης στη θερμότητα και η παρουσία οξινιστών ή ρυθμιστικών διαλυμάτων επηρεάζουν έντονα τον σχηματισμό της ένωσης. Τεχνικές όπως ο ζεματισμός (blanching), η ενζυμική τροποποίηση με ασπαραγινάση, και η χρήση όξινων διαλυμάτων (π.χ. κιτρικού ή οξικού οξέος) έχουν αποδειχθεί ότι μειώνουν αποτελεσματικά τη συγκέντρωση ακρυλαμιδίου μέσω της τροποποίησης των

πρόδρομων ουσιών ή της επιβράδυνσης της αντίδρασης Maillard. (Friedman M. και Mottram D., 2005)

Η ολιστική προσέγγιση που συνδυάζει την κατάλληλη επιλογή πρώτων υλών με τη βελτιστοποίηση των τεχνολογικών παραμέτρων επεξεργασίας, συνιστά θεμελιώδη στρατηγική για τον περιορισμό του ακρυλαμιδίου σε βιομηχανικές εφαρμογές παραγωγής τροφίμων. Μέσω αυτής της προσέγγισης, διασφαλίζεται τόσο η συμμόρφωση με τα πρότυπα ασφάλειας τροφίμων όσο και η διατήρηση της διατροφικής και οργανοληπτικής ποιότητας των προϊόντων. (Friedman M. και Mottram D., 2005)

3.3 Χρήση Ενζύμων (Ασπαργινάση) και Φυσικών Αναστολέων

Για την αποτροπή ή τον περιορισμό του σχηματισμού ακρυλαμιδίου κατά την αντίδραση Maillard, έχουν αναπτυχθεί και αξιολογηθεί πληθώρα τεχνολογικών στρατηγικών. Μία διαδεδομένη προσέγγιση αφορά τη χρήση συγκεκριμένων προσθέτων, όπως η κυστεΐνη, η οποία δρα ως ανταγωνιστής των αμινομάδων, παρεμποδίζοντας την αλληλεπίδρασή τους με τις καρβονυλικές ενώσεις και συνεπώς αναστέλλοντας την παραγωγή ακρυλαμιδίου.

Παράλληλα, τεχνικές που στοχεύουν στη μείωση των πρόδρομων μορίων της αντίδρασης, όπως τα αναγωγικά σάκχαρα, περιλαμβάνουν φυσικοχημικές μεθόδους (όπως η αιμοκάθαρση) ή ενζυμικές παρεμβάσεις, με στόχο τον περιορισμό της διαθεσιμότητάς τους στο υπόστρωμα. Τα θειώδη άλατα, μέσω της ικανότητάς τους να αδρανοποιούν καρβονυλικές ομάδες, συμβάλλουν στη μείωση της αντιδραστικότητας των σακχάρων και ως εκ τούτου επιβραδύνουν την εξέλιξη της θερμικής αντίδρασης που οδηγεί στον σχηματισμό ακρυλαμιδίου.

Επιπροσθέτως, η ρύθμιση του pH προς περισσότερο όξινες τιμές έχει διαπιστωθεί ότι επιβραδύνει τον ρυθμό της αντίδρασης Maillard, μειώνοντας την πιθανότητα δημιουργίας ακρυλαμιδίου. Παρόμοια επίδραση έχει και ο περιορισμός της ενεργότητας του ύδατος στο τρόφιμο, που μειώνει τη διάχυση και την κινητικότητα των μορίων που συμμετέχουν στην αντίδραση.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι η μείωση της θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας – είτε μέσω σύντομων χρόνων μαγειρέματος είτε με τη χρήση εναλλακτικών τεχνολογιών θέρμανσης – συνδέεται άμεσα με την ελαχιστοποίηση της δημιουργίας αυτής της ανεπιθύμητης ένωσης. Τέλος, η απομάκρυνση οξειδωτικών παραγόντων, όπως το οξυγόνο και οι μεταλλικοί καταλύτες, από το περιβάλλον επεξεργασίας μπορεί να περιορίσει τον σχηματισμό όχι μόνο ακρυλαμιδίου αλλά και άλλων δευτερογενών τοξικών παραγώγων, συμβάλλοντας στην ενίσχυση της ασφάλειας των τελικών προϊόντων.

Η συγκέντρωση ακρυλαμιδίου σε προϊόντα όπως το ψωμί εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος του τελικού προϊόντος και τη θερμική επεξεργασία. Η αυξημένη θερμοκρασία στην επιφάνεια κατά το ψήσιμο οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή ακρυλαμιδίου στην κρούστα συγκριτικά με την ψίχα, όπου οι θερμοκρασίες παραμένουν κάτω από τους 100 °C. Συνεπώς, η παραγωγή ψωμιού μεγαλύτερου όγκου, λόγω της μικρότερης αναλογίας επιφάνειας προς όγκο, μπορεί να συνεισφέρει σε μείωση της μέσης συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η διάρκεια ψήσιματος αποδεικνύονται κρίσιμοι στον σχηματισμό της ένωσης (FDE, 2011).

Επιπλέον, η επιμήκυνση του χρόνου ζύμωσης έχει συσχετιστεί με μείωση της συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου έως και 50% (Forstova et al., 2014). Στην παραγωγή μπισκότων, το είδος του αλεύρου διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο: αλεύρι ολικής άλεσης ή με υψηλή περιεκτικότητα σε πίτουρα οδηγεί σε αυξημένα επίπεδα ακρυλαμιδίου, συγκριτικά με λευκό αλεύρι (Friedman & Mottram, 2005).

Η υποκατάσταση συνθετικών αντιοξειδωτικών με φυσικά εκχυλίσματα, όπως δενδρολίβανο, μέντα, κύμινο και γλυκάνισο, αποτελεί μία βιώσιμη προσέγγιση περιορισμού του ακρυλαμιδίου. Τα φυσικά αυτά συστατικά έχουν αποδειχθεί ικανά να μειώσουν τη συγκέντρωσή του κατά 75%, 73% και 69% αντίστοιχα (Xu et al., 2013; Huang et al., 2018).

Η εφαρμογή τηγανίσματος υπό συνθήκες κενού έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική, μειώνοντας την παραγωγή ακρυλαμιδίου έως και 94% σε πατατάκια, χωρίς αρνητικές επιπτώσεις σε χρώμα ή υφή (Anese et al., 2013). Παράλληλα, αυτή η τεχνική περιορίζει σημαντικά την απορρόφηση λαδιού. Επιπροσθέτως, η χρήση

εξευγενισμένων ελαίων αντί μη επεξεργασμένων συμβάλλει στον περιορισμό των αντιδραστηρίων που ευνοούν τη σύνθεση ακρυλαμιδίου.

Η αφυδάτωση των κομμένων τεμαχίων πατάτας πριν το τηγάνισμα αποτελεί μία ακόμη στρατηγική, καθώς μειώνει την απορρόφηση ελαίου και επιτρέπει μικρότερο χρόνο μαγειρέματος, διατηρώντας παράλληλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Άλλες τεχνολογικές προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την εφαρμογή κενού μετά την παρασκευή, η οποία ευνοεί την απομάκρυνση της ένωσης από το τελικό προϊόν μετά από ενυδάτωσή του. Το κενό μπορεί επίσης να εφαρμοστεί και κατά τη θερμική επεξεργασία για την αναστολή της δημιουργίας του ακρυλαμιδίου (Anese et al., 2013).

Σε σχέση με τα αλευρώδη προϊόντα, η χρήση γαλακτικού οξέος και η αντικατάσταση του όξινου ανθρακικού αμμωνίου ως διογκωτικού παράγοντα έχουν οδηγήσει σε μείωση της συγκέντρωσης ακρυλαμιδίου. Πειράματα με την προσθήκη ελεύθερων αμινοξέων σε θερμικά επεξεργασμένη πατάτα κατέδειξαν μείωση της ένωσης, ιδιαίτερα με λυσίνη, γλυκίνη, και γλουταμινικό οξύ, με εξαίρεση την ασπαραγίνη (Friedman & Mottram, 2005). Η μείωση της ασπαραγίνης επιτυγχάνεται με επιλογή ποικιλιών χαμηλής περιεκτικότητας, καταστολή των σχετικών γονιδίων, ενζυμική υδρόλυση (με ασπαραγινάση ή οξέα) ή μέσω χημικής ακετυλίωσης.

Η επεξεργασία των πατατών με διάλυμα ασπαραγινάσης πριν το τηγάνισμα έχει οδηγήσει σε μείωση του ακρυλαμιδίου κατά 60–90%. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν καταγραφεί με διαβροχή των πατατών σε απεσταγμένο νερό ή οξέα (κιτρικό ή οξικό), με το οξικό οξύ να μειώνει τη συγκέντρωση της ένωσης έως και 90% όταν εφαρμόζεται για 60 λεπτά στους 20 °C (Xu et al., 2014).

Τέλος, φαινολικές ενώσεις που δεν φέρουν αλδεϋδικές ομάδες, φαίνεται να περιορίζουν την αντίδραση Maillard. Η ρύθμιση του pH αποτελεί ακόμα έναν αποτελεσματικό μηχανισμό ελέγχου της σύνθεσης ακρυλαμιδίου, καθώς σε όξινο περιβάλλον αναστέλλεται η έναρξη της αντίδρασης αμινομάδας-καρβονυλίου (Blank et al., 2005).

Αν και αρκετές από τις παραπάνω μεθόδους παρουσιάζουν περιορισμούς στην ευρεία εφαρμογή τους, η χρήση θειωδών ενώσεων εξακολουθεί να αποτελεί μία από τις κύριες στρατηγικές αναστολής του ενζυμικού μαυρίσματος, περιορίζοντας παράλληλα τη

δημιουργία ακρυλαμιδίου. Παράλληλα, αναζητούνται προληπτικές προσεγγίσεις που αποτρέπουν το σχηματισμό των πρόδρομων ενώσεων, όπως η ασπαραγίνη και τα αναγωγικά σάκχαρα, μέσω τεχνικών μοριακής γενετικής, επιλογής ποικιλιών ή προσαρμογής γεωργικών πρακτικών.

3.4 Κατευθύνσεις και Πρακτικές για τους Καταναλωτές

Η μείωση της πρόσληψης ακρυλαμιδίου μέσω της διατροφής μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματικά και με απλές πρακτικές στο οικιακό περιβάλλον. Οι καταναλωτές καλούνται να υιοθετήσουν συνήθειες που περιορίζουν το σχηματισμό της ένωσης κατά το μαγείρεμα, δίνοντας έμφαση τόσο στην επιλογή πρώτων υλών όσο και στις μεθόδους θερμικής επεξεργασίας. (European Food Safety Authority (EFSA))

Στην περίπτωση των τροφίμων που υποβάλλονται σε τηγάνισμα ή ψήσιμο, ενδείκνυται η αποφυγή παρατεταμένης έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Το υπερβολικό ρόδισμα ή μαυρίσμα των επιφανειών υποδηλώνει αυξημένη παρουσία ακρυλαμιδίου. Αντίθετα, η επίτευξη ενός χρυσαφένιου χρώματος είναι ενδεικτική ηπιότερης θερμικής επεξεργασίας, που συνδέεται με χαμηλότερη παραγωγή της ένωσης. Επιπλέον, η χρήση μεθόδων όπως το βράσιμο ή ο ατμός, όπου η θερμοκρασία δεν υπερβαίνει τους 100 °C, κρίνεται ιδιαίτερα ασφαλής, καθώς δεν ευνοεί την αντίδραση Maillard και κατ' επέκταση τον σχηματισμό ακρυλαμιδίου. (European Food Safety Authority (EFSA))

Η σωστή αποθήκευση των πατατών διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο. Η φύλαξή τους σε ψυκτικές συνθήκες (κάτω των 8 °C) έχει συσχετιστεί με αύξηση των σακχάρων, γεγονός που ενισχύει τη δημιουργία ακρυλαμιδίου κατά το μαγείρεμα. Για τον λόγο αυτό, προτείνεται η αποθήκευσή τους σε δροσερό αλλά όχι ψυχρό μέρος (π.χ. ντουλάπι ή αποθήκη), ώστε να διατηρείται χαμηλή η συγκέντρωση αναγωγικών σακχάρων. (European Food Safety Authority (EFSA))

Σε προϊόντα όπως τα δημητριακά, τα μπισκότα και τα κράκερ, καλό είναι να προτιμώνται επιλογές με μειωμένη θερμική επεξεργασία ή προϊόντα στα οποία εφαρμόζονται τεχνολογίες μείωσης ακρυλαμιδίου από τον παραγωγό. Ομοίως, η εναλλαγή μεταξύ ποικιλίας σνακ και η αύξηση της κατανάλωσης φρέσκων τροφίμων

(π.χ. φρούτων, λαχανικών) μπορεί να περιορίσει τη συνολική πρόσληψη της ένωσης. (European Food Safety Authority (EFSA))

Τέλος, η ευαισθητοποίηση των καταναλωτών γύρω από τους κινδύνους που σχετίζονται με το ακρυλαμίδιο και η καλλιέργεια διατροφικής συνείδησης αποτελούν κρίσιμους παράγοντες στην υιοθέτηση προληπτικών συμπεριφορών. Ενημερωτικές εκστρατείες, καθώς και η επισήμανση κινδύνων από επίσημους φορείς, ενισχύουν τη δυνατότητα λήψης τεκμηριωμένων αποφάσεων κατά την επιλογή και προετοιμασία τροφίμων. (European Food Safety Authority (EFSA))

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

4.1 Σημαντικότητα της Διατροφικής Έκθεσης στο Ακρυλαμίδιο

Από την ανακάλυψη του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα, έχει διεξαχθεί εκτενής ερευνητική δραστηριότητα διεθνώς, η οποία συνεχίζεται έως και σήμερα, με στόχο τη διερεύνηση των επιπτώσεων που προκύπτουν από την παρουσία του. Έχουν μελετηθεί εκτενώς η εμφάνιση, η ανάλυση και οι συγκεντρώσεις του ακρυλαμιδίου σε διάφορα τρόφιμα, καθώς και οι μηχανισμοί σχηματισμού του, καθώς και η έκθεση του πληθυσμού σε διαφορετικές χώρες και ηλικιακές ομάδες.

Το ακρυλαμίδιο ανιχνεύεται σε τρόφιμα που αποτελούν συνήθεις διατροφικές επιλογές παγκοσμίως. Η παραγωγή του οφείλεται στη θερμικά επιταχυνόμενη αντίδραση Maillard μεταξύ αναγωγικών σακχάρων (όπως γλυκόζη και φρουκτόζη) και του αμινοξέος ασπαραγίνης, η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια θερμικής επεξεργασίας τροφίμων, ιδιαίτερα φυτικής προέλευσης, όπως προϊόντα πατάτας και δημητριακών, σε θερμοκρασίες άνω των 120°C.

Οι διαθέσιμες επιδημιολογικές και τοξικολογικές μελέτες έως σήμερα δεν επαρκούν για να τεκμηριώσουν ότι οι ποσότητες ακρυλαμιδίου που προσλαμβάνονται μέσω της συνήθους διατροφής προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, ειδικά σε σχέση με την εμφάνιση καρκίνου. Παρ' όλα αυτά, από το 2002 και εξής, κατόπιν παρότρυνσης του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, έχουν αναληφθεί πρωτοβουλίες με στόχο τη μείωση του σχηματισμού ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα, οι οποίες έχουν

αποφέρει ορισμένα θετικά αποτελέσματα. Ωστόσο, δεν έχει διαμορφωθεί μια ενιαία στρατηγική που να εφαρμόζεται αποτελεσματικά σε όλα τα τρόφιμα, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις η περαιτέρω μείωση φαίνεται τεχνικά ανέφικτη.

Η παρουσία του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα δεν περιορίζεται σε συγκεκριμένα προϊόντα, αλλά απαντάται σε μια ευρεία γκάμα τροφίμων που αποτελούν μέρος της καθημερινής διατροφής παγκοσμίως. Ωστόσο, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται κυρίως σε φυτικής προέλευσης τρόφιμα, όπως προϊόντα πατάτας, δημητριακά και καφές. Αντίθετα, το ακρυλαμίδιο σχηματίζεται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα ή σχεδόν καθόλου σε ζωικά προϊόντα, όπως γαλακτοκομικά, κρέας και ψάρια.

Οι υπάρχουσες επιδημιολογικές μελέτες υποστηρίζουν σταθερά ότι η διατροφική έκθεση σε ακρυλαμίδιο δεν συσχετίζεται με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης των περισσότερων μορφών καρκίνου. Επιπλέον, προς το παρόν δεν έχει αναπτυχθεί κάποια ολιστική ή μεμονωμένη τεχνική που να μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά για τη μείωση των επιπέδων ακρυλαμιδίου σε όλα τα τρόφιμα. Η ουσιαστική μείωση της περιεκτικότητας σε ακρυλαμίδιο σε πολλούς τύπους τροφίμων ενδέχεται να επιφέρει αλλοιώσεις στην ποιότητα και στην αποδοχή τους από τους καταναλωτές, καθώς και να δημιουργήσει νέα ζητήματα όσον αφορά την ασφάλεια των τροφίμων.

Σύμφωνα με τις πρόσφατες ρυθμιστικές οδηγίες, έχει τεθεί όριο αποδεκτής ημερήσιας πρόσληψης ακρυλαμιδίου στα 0,2 μικρογραμμάρια ανά ημέρα, με στόχο την προστασία της δημόσιας υγείας.

Το ακρυλαμίδιο προκύπτει ως παραπροϊόν της αντίδρασης Maillard. Σύμφωνα με επιστημονικές μελέτες, οι βασικοί παράγοντες που συμβάλλουν στον σχηματισμό του είναι η ελεύθερη ασπαράγίνη και τα αναγωγικά σάκχαρα. Επιπλέον, καθοριστικό ρόλο παίζουν οι συνθήκες περιβάλλοντος κατά το μαγείρεμα, όπως η χαμηλή υγρασία και η υψηλή θερμοκρασία. Μέσα από ερευνητικές προσπάθειες έχουν προταθεί διάφορες στρατηγικές για τον περιορισμό του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα, ειδικά μέσω κατάλληλων διαδικασιών κατά το μαγείρεμα.

Ορισμένα αντιπροσωπευτικά μέτρα περιλαμβάνουν:

- Την επιδίωξη ενός χρυσοκίτρινου ή πιο ανοιχτού χρώματος κατά το τηγάνισμα ή το ψήσιμο αμυλούχων τροφίμων, ώστε να αποφευχθεί η υπερβολική παραγωγή ακρυλαμιδίου.

- την αυστηρή τήρηση των οδηγιών μαγειρέματος που αναγράφονται στις συσκευασίες προϊόντων όπως τα πατατάκια ή οι ψητές πατάτες.
- Την αποφυγή φύλαξης ωμών πατατών στο ψυγείο όταν πρόκειται να υποβληθούν σε θερμικές διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών (π.χ. τηγάνισμα, ψήσιμο), καθώς η ψύξη ενισχύει το σχηματισμό ελεύθερων σακχάρων μέσω της διαδικασίας γνωστής ως «κρύα γλύκανση». Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των επιπέδων ακρυλαμιδίου μετά το μαγείρεμα. Για το λόγο αυτό, οι ωμές πατάτες θα πρέπει να διατηρούνται σε σκοτεινό και δροσερό χώρο με θερμοκρασία άνω των 6°C.
- Τη μείωση ή αντικατάσταση στη συνταγή αναγωγικών σακχάρων, όπως σιροπιών γλυκόζης ή φρουκτόζης, με μη αναγωγικά σάκχαρα, ειδικά σε συνταγές που περιέχουν όξινο ανθρακικό αμμώνιο, καθώς τα πρώτα αποτελούν βασικά αντιδραστήρια για τον σχηματισμό του ακρυλαμιδίου.

Αυτή η προσέγγιση μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην ελάττωση της συνολικής παραγωγής της συγκεκριμένης ουσίας.

4.2 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Ορισμένες προτάσεις για μελλοντικές ερευνητικές κατευθύνσεις περιλαμβάνουν τα εξής:

Η διερεύνηση και αξιολόγηση νέων ή εναλλακτικών τεχνολογιών παραγωγής τροφίμων αποτελεί κρίσιμο πεδίο για τη μείωση ή τον μετριασμό των συγκεντρώσεων ακρυλαμιδίου σε επίπεδο βιομηχανικής κλίμακας. Η ανάπτυξη τέτοιων καινοτόμων μεθόδων θα μπορούσε να συμβάλλει σημαντικά στην παραγωγή ασφαλέστερων τροφίμων.

Υπάρχει ανάγκη για εκτενείς επιδημιολογικές μελέτες, βασισμένες σε μεγάλο και αντιπροσωπευτικό δείγμα πληθυσμού, προκειμένου να επιτευχθεί η απαιτούμενη στατιστική ισχύς για τον εντοπισμό πιθανών μικρών αυξήσεων στον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου που σχετίζονται με τη διατροφική πρόσληψη ακρυλαμιδίου.

Επιπλέον, η ενσωμάτωση προηγμένων τοξικοκινητικών μοντέλων, βασισμένων σε φυσιολογικές παραμέτρους, σε συνδυασμό με τις πλέον αξιόπιστες αναλυτικές

μεθόδους, κρίνεται απαραίτητη. Αυτό θα επιτρέψει μια πιο ακριβή εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης του ανθρώπου στο ακρυλαμίδιο, βελτιώνοντας την κατανόηση των σχετιζόμενων κινδύνων για την υγεία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

<https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/a/acrylamide.html>

<https://www.food.gov.uk/safety-hygiene/acrylamide>

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

Assaat L.D., Saepudin E., Soejoedono R.D., Adji R.S., Poetri O.N., Ivandini T.A. Production of a polyclonal antibody against acrylamide for immunochromatographic detection of acrylamide using strip tests. J. Anim. Vet. Adv. 2019;6:366–375. doi: 10.5455/javar.2019.f356

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

Bermudo, E.; Moyano, E.; Puignou, L.; Galceran, M. Determination of Acrylamide in Foodstuffs by Liquid Chromatography Ion-Trap Tandem Mass-Spectrometry Using an Improved Clean-Up Procedure. Anal. Chim. Acta 2006, 559, 207–214.

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.

Biedermann, M.; Grob, K. In GC-MS, Acrylamide from Heated Foods May Be Coeluted with 3-Hydroxy Propionitrile. Eur. Food Res. Technol. 2008, 227, 945–948.

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.

Cavalli, S.; Maurer, R.; Hofler, F. Fast Determination of Acrylamide in Food Samples Using Accelerated Solvent Extraction Followed by Ion Chromatography with UV or MS Detection. *LC GC Eur.* 2003, 16, 9–11.

Calleman CJ, Wu Y, He F, et al 1994. Relationship between biomarkers of exposure and neurological effects in a group of workers exposed to acrylamide. *Toxicol Appl Pharmacol* 126(2):361–371.

Cheong Tae Kim, Eun-Sun Hwang, Hyong Joo Lee, An improved LC-MS/MS method for the quantitation of acrylamide in processed foods, *Food Chemistry*, Volume 101, Issue 1, 2007, Pages 401-409, ISSN 0308-8146, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.025>.

Crump, K. S., 2001. Estimates of Acrylamide Intake from the Use of Personal Care Products Containing Polyacrylamide: A Monte Carlo Analysis. The K.S. Crump Group, 602 East Georgia, Ruston, LA 71270.

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

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

Dunovska, L.; Cajka, T.; Hajšlová, J.; Holadová, K. Direct Determination of Acrylamide in Food by Gas Chromatography–HighResolution Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2006, 578, 234–240.

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

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

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

Fullerton PM, Barnes JM. 1966. Peripheral neuropathy in rats produced by acrylamide. *Br J Ind Med* (23):210–221

Gjerløff T, Elsborg H, Bonde JP. 2001. [Severe chronic acrylamide intoxication]. *Ugeskr Laeger* 163(32):4204–4205

Gokmen, V.; Morales, F. J.; Atac ¨ , B.; Serpen, A.; Arribas-Lorenzo, G. Multiple-Stage Extraction Strategy for the Determination of Acrylamide in Foods. *J. Food Compos. Anal.* 2009, 22, 142–147.

Hagmar L, Tornqvist M, Nordander C, et al 2001. Health effects of occupational exposure to acrylamide using hemoglobin adducts as biomarkers of internal dose. *Scand J Work Environ Health* 27(4):219–226

Hashimoto K, Sakamoto J, Tanii H. 1981. Neurotoxicity of acrylamide and related compounds and their effects on male gonads in mice. *Arch Toxicol* 47:179–189

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.

Health Implications of Acrylamide in Food Report of a Joint FAO/WHO Consultation WHO Headquarters, Geneva, Switzerland 25-27 June 2002

He F, Zhang S, Wang H, et al 1989. Neurological and electroneuromyographic assessment of the adverse effects of acrylamide on occupationally exposed workers. *Scand J Work Environ Health* 15(2):125–129

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,.

Johnson KA, Beyer JE, Bell TJ, et al 1984. Acrylamide: A two-year drinking water chronic toxicity-oncogenicity study in Fischer 344 rats. American Cyanamid Company.

Dow Chemical U.S.A. Nalco Chemical Company. The Standard Oil Company. Submitted to the U.S. Environmental Protection Agency under TSCA Section 4. OTS0507273.

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.

Kepekci Tekkeli, S. E.; Onal, C.; Onal, A. A Review of Current Methods for the Determination of Acrylamide in Food Products. *Food Anal. Methods* 2012, 5, 29–39.

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

Lee, M.-R.; Chang, L.-Y.; Dou, J. Determination of Acrylamide in Food by Solid-Phase Microextraction Coupled to Gas Chromatography–Positive Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2007, 582, 19–23.

Mastovska, K.; Lehotay, S. J. Rapid Sample Preparation Method for LC-MS/MS or GC-MS Analysis of Acrylamide in Various Food Matrices. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 7001–7008.

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

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

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

Motaghi, M.; Seyedain Ardebili, M.; Honarvar, M.; Mehrabani, M.;

- Baghizadeh, A. Determination of Acrylamide in Selected Types of Iranian Breads by SPME Technique. *J. Food Biosci. Technol.* 2012, 2, 57–64.
- Oracz, J.; Nebesny, E.; Zy'zelewicz, D. New Trends in Quantification of Acrylamide in Food Products. *Talanta.* 2011, 86, 23–34.
- Paleologos, E. K.; Kontominas, M. G. Determination of Acrylamide and Methacrylamide by Normal Phase High Performance Liquid Chromatography and UV Detection. *J. Chromatogr. A* 2005, 1077, 128–135.
- Pan M, Liu K, Yang J, Hong L, Xie X, Wang S. Review of Research into the Determination of Acrylamide in Foods. *Foods.* 2020 Apr 22;9(4):524. doi: 10.3390/foods9040524. PMID: 32331265; PMCID: PMC7230758.
- 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.
- Pan M, Liu K, Yang J, Hong L, Xie X, Wang S. Review of Research into the Determination of Acrylamide in Foods. *Foods.* 2020 Apr 22;9(4):524. doi: 10.3390/foods9040524. PMID: 32331265; PMCID: PMC7230758.
- Rommens CM, Yan H, Swords K, Richael C, Ye J. (2008). Low acrylamide French fries and potato chips. *Plant Biotechnology Journal* 6, 843-853
- Rydberg et al. (2003). Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs.
- 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.

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

Schulze GE, Boysen BG. 1991. A neurotoxicity screening battery for use in safety evaluation: Effects of acrylamide and 3',3'-iminodipropionitrile. *Fundam Appl Toxicol* 16(3):602–615

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

Sublet VH, Zenick H, Smith MK. 1989. Factors associated with reduced fertility and implantation rates in females mated to acrylamide-treated rats. *Toxicology* 55:53–67.

Sun, S.-Y.; Fang, Y.; Xia, Y.-M. A Facile Detection of Acrylamide in Starchy Food by Using a Solid Extraction-GC Strategy. *Food Control*. 2012, 26, 220–222.

Singh G., Brady B., Koerner T., Becalski A., Zhao T., Feng S., Godefroy S.B., Huet A.C., Delahaut P. Development of a highly sensitive competitive indirect enzyme-linked immunosorbent assay for detection of acrylamide in foods and water. *Food Anal. Method*. 2014;7:1298–1304. doi: 10.1007/s12161-013-9749-7

Tateo, F.; Bononi, M.; Andreoli, G. Acrylamide Levels in Cooked Rice, Tomato Sauces and Some Fast Food on the Italian Market. *J. Food Compos. Anal.* 2007, 20, 232–235.

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.

Takatsuki, S.; Nemoto, S.; Sasaki, K.; Maitani, T. Determination of Acrylamide in Processed Foods by LC/MS Using Column Switching. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi: J. Food Hyg. Soc. Jpn.* 2003, 44, 89–95.

Taeymans, D.; Wood, J.; Ashby, P.; Blank, I.; Studer, A.; Richard, H. S.; Gonde, P.; Eijck, P.; Lalljie, S.; Lingnert, H. A Review of Acrylamide: An Industry Perspective on Research, Analysis, Formation,

and Control. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2004, 44, 323–347.

Timmermann CAG, Mølck SS, Kadawathagedara M, Bjerregaard AA, Törnqvist M, Brantsæter AL, Pedersen M. A Review of Dietary Intake of Acrylamide in Humans. *Toxics*. 2021; 9(7):155. <https://doi.org/10.3390/toxics9070155>

Tyl, R. W., Marr, M. C., Myers, C. B., Ross, W. P. and Friedman, M. A., 2000. Relationship between acrylamide reproductive and neurotoxicity in male rats. *Reprod Toxicol*: 14(2), 147-157.

Tyl, R. W., and Friedman, M. A., submitted. Review: Effects of Acrylamide on Rodent Reproductive Performance. *Reprod Toxicol*. 2003

Wang, H.; Lee, A. W.; Shuang, S.; Choi, M. M. SPE/HPLC/UV Studies on Acrylamide in Deep-Fried Flour-Based Indigenous Chinese Foods. *Microchem. J.* 2008, 89, 90–97.

Wu M.L., Chen W.J., Wang G., He P.G., Wang Q.J. Analysis of acrylamide in food products by microchip electrophoresis with on-line multiple-preconcentration techniques. *Food Chem.* 2016;209:154–161. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.04.065.

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*

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

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.