

ACTUACIONES SOBRE LA PRESENCIA DE ACRILAMIDA EN ALIMENTOS COMERCIALIZADOS EN ESPAÑA

¹Francisco J. Morales, ¹Gema Arribas-Lorenzo, ¹Salvio Jiménez-Pérez, ²Pilar Jiménez Navarro, ²Esther Alarcón Serrano, ²Julia Borge Larrañaga, ²M^a Justina Martín Gutiérrez

¹Instituto del Frío (CSIC), José Antonio Novais 10, E-28040, Madrid
²Laboratorio de Salud Pública de Madrid

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes químicos de procesado son sustancias que no están presentes en el alimento fresco o en su formulación y cuya génesis está íntimamente relacionada con los procesos tecnológicos y/o culinarios aplicados en su elaboración, como tostado, horneado o fritura, etc.

En los últimos años la presencia de contaminantes químicos de procesado (furano, monocloropropanodiolos, aminas heterocíclicas, glicotoxinas, etc.) está tomando gran relevancia tanto para la comunidad científica como para el público en general. Cada día la sociedad está más informada e interesada en aspectos relativos al binomio nutrición/salud, por lo que reclama una información más rápida y veraz ante cualquier situación nueva. En la estimación de riesgos alimentarios es importante una actitud diligente y proactiva, así como una estrecha coordinación entre las diferentes Instituciones que permita la adopción de medidas fundamentadas en estudios previos y en un corto espacio de tiempo.

El monómero de acrilamida ha sido una de las últimas sustancias que han integrado este grupo de contaminantes. La acrilamida se forma de manera natural y espontánea durante el procesado térmico de los alimentos a partir de la denominada Reacción de Maillard. Se considera que vías externas (contaminación ambiental, migración del envase, etc.) al proceso tecnológico no son relevantes para los niveles de acrilamida detectados en el alimento. La preocupación en la identificación de esta sustancia en nuestra dieta reside en la amplia documentación sobre su toxicología y efectos perniciosos.

A raíz de los estudios realizados en animales de laboratorio se considera a la acrilamida como sustancia probablemente carcinogénica en humanos.

Con objeto de realizar una estimación objetiva sobre la exposición que presenta la población frente a este contaminante, es importante el análisis sistemático de acrilamida en diferentes matrices alimentarias, y especialmente en tipos de alimentos que tradicionalmente tienen un consumo local y suelen omitirse de las bases de datos globales.

Desde su identificación en 2002 se han implantado diversos sistemas de seguimiento y grupos de trabajo por diversos organismos internacionales, y por ello tanto la OMS/FAO como la EFSA/EC (Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria) están ejerciendo un papel catalizador en los estudios realizados hasta la fecha. Recientemente, y basándose en las evidencias científicas de los últimos años, la Comisión Europea ha emitido una Decisión en la cual se implica a los países miembros para realizar un seguimiento en una serie de alimentos habituales en la dieta.

El trabajo que se expone en esta publicación pretende resaltar las actuaciones conjuntas que desde el Instituto del Frío (CISC) y el Laboratorio de Salud Pública de Madrid se están llevando a cabo para la evaluación de los niveles de acrilamida en productos comercializados en la Comunidad de Madrid.

SITUACIÓN ACTUAL

La acrilamida está ampliamente distribuida en todos los alimentos procesados, lo que implica una exposición

considerable y variada en la dieta occidental. Los alimentos ricos en hidratos de carbono, como las patatas y los cereales, y sus derivados son los más sensibles a la formación de acrilamida, y su ingesta representa aproximadamente el 40% del aporte calórico de la dieta occidental (Tareke y col., 2002).

Se considera necesario establecer límites o al menos iniciar programas de minimización o evaluación del riesgo sobre una base científica sólida. En este sentido, la Comisión Europea ha venido realizando diversas actuaciones desde 2002. Se han promovido programas de investigación específicos para abordar diversas áreas, como diseñar estrategias de minimización de la formación, impulsar la realización de ejercicios de intercomparación a través de IRMM, establecer bases de datos sobre presencia de acrilamida en alimentos (IRMM, 2006), realizar estudios toxicológicos, epidemiológicos, etc. Por ejemplo, el proyecto europeo de investigación ICARE (2006-2008) tiene entre sus diversos objetivos proponer una base científica para establecer una posible legislación al respecto, así como ofrecer herramientas tecnológicas y analíticas para monitorizar y reducir la formación de acrilamida en diversos procesos industriales, principalmente la fritura de patatas, el horneado de galletas y el tostado de la malta.

También es importante destacar el esfuerzo que está realizando el sector profesional que, liderado por la CIAA (*Confederation of the Food and Drink Industries of the European Union*) y sus respectivas asociadas nacionales, publica periódicamente un manual de recomendaciones para su aplicación directa en la industria

alimentaria con el objeto de minimizar la formación de acrilamida en diversos grupos de alimentos (CIAA-Toolbox, 2005). A partir del conocimiento público y la posterior verificación de los resultados iniciales de la formación natural de acrilamida durante determinados procesos culinarios e industriales, la FAO/OMS y la FAD han establecido una red internacional de vigilancia sobre la presencia de este contaminante en los alimentos (<http://www.cfsam.fda.gov/>) y pretende ser el receptor de investigaciones recientes. La FAO/OMS tiene listo el borrador de una futura recomendación sobre prácticas para la reducción de acrilamida en alimentos.

En mayo de 2007, la Comisión de las Comunidades Europeas ha dado un paso más al publicar una Recomendación relativa al control y seguimiento de los niveles de acrilamida en los alimentos. Según se recoge en el Diario Oficial de la UE 2007/331/CE, esta recomendación evidencia la preocupación del comité de contaminantes sobre este asunto. Los países miembros se comprometen a evaluar con periodicidad en los próximos 3 años (2007 – 2009) los niveles de acrilamida en una serie de alimentos y con una frecuencia de muestreo determinada para cada país que refleje, en lo posible, sus hábitos de consumo. Las categorías de los alimentos definidos en el estudio son patatas fritas, pan, cereales de desayuno, galletas, pan tostado, alimentos infantiles, café y cacao. Posteriormente, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) se encargará de la recopilación y evaluación de los resultados.

Teniendo en cuenta esta situación, es necesario actualizar las actividades conjuntas que se vienen realizando desde el Instituto del Frío (CSIC) y el Laboratorio de Salud Pública del Municipio de Madrid para desarrollar herramientas analíticas eficaces para la evaluación y el seguimiento de los niveles de acrilamida en alimentos españoles a través de un convenio de colaboración suscrito en 2005. El grupo de Calidad y Seguridad de Alimentos procesados de Instituto del Frío lleva desde 2003 investigando

diversos aspectos de la formación de acrilamida en alimentos con financiación de la Comunidad de Madrid y la Comisión Europea mediante tres programas de investigación en 2003, 2005 y 2006. Recientemente, la Comunidad de Madrid a través del programa de financiación a grupos de excelencia ha impulsado las investigaciones en acrilamida mediante el programa ANALISYC (www.analysic.es).

VÍAS Y NIVELES DE EXPOSICIÓN PARA LA ACRILAMIDA

Es importante recordar que el monómero de acrilamida ha sido detectado en un número muy amplio de alimentos procesados, para los cuales presenta un rango muy dispar, desde valores inferiores al límite de cuantificación (< 20 µg/kg) hasta niveles superiores a 3000 µg/kg.

Como referencia, en la tabla 1 se resumen los niveles registrados en la base de datos Europea para diferentes matrices alimentarias ofrecidos por el IRMM. Si se combinan los resultados de las diversas bases de datos con los datos de ingesta, la FAO/OMS ha estimado un consumo medio de 0,3 a 0,9 µg/kg-peso/día para un consumidor medio, pero el percentil 95 se sitúa en 3 µg/kg, y en 4 µg/kg-peso/día en consumidores con una dieta monótona. Además, la FAO/OMS advierte que la población infantil podría tener exposiciones del orden de dos a tres veces superiores a las de los adultos debido a sus hábitos alimentarios específicos.

La acrilamida puede ser absorbida desde diversas vías de exposición, considerándose que la absorción oral es rápida y altamente efectiva. Sin embargo puede que existan efectos

de la matriz de los alimentos que reduzcan su biodisponibilidad y por tanto, el riesgo. Por ejemplo, en alimentos ricos en proteínas, como son la carne y el pescado, la absorción de acrilamida es menor. Además de los alimentos cocinados, la ingesta de acrilamida a partir de aguas de consumo podría suponer un aporte de 0,25 µg/día máximo. El humo de tabaco está considerado como la principal vía de exposición ya que un cigarro produce entre 1 y 2 µg netos de acrilamida. La población no fumadora tiene concentraciones medias del biomarcador de la acrilamida del orden de 0,6 µg/l sangre con el percentil 95 situado en 1,3 µg/l, donde los fumadores tienen valores de 2,3 y 4,3 µg/l respectivamente. La formación de aductos en el resto valina N-terminal de la hemoglobina ha sido usado como biomarcador de la exposición a acrilamida y parece ser una herramienta muy útil para evaluar la exposición tanto a nivel individual como de la población en general.

Pero los datos existentes sobre la biodisponibilidad en alimentos son muy escasos. Un estudio reciente, utilizando un modelo celular de carcinoma de colon humano (línea Caco-2), ha demostrado que la acrilamida atraviesa la membrana celular por difusión pasiva y que se puede unir a las proteínas. Como a fecha hoy el riesgo de contraer cáncer por la ingestión de acrilamida no se puede calcular cuantitativamente y de forma fiable, la OMS recomienda no realizar cambios en nuestros hábitos alimentarios pero aconseja no cocinar los alimentos en exceso, aunque sí lo suficiente para destruir los microorganismos patógenos, y realizar una dieta variada y equilibrada.

Existen diferencias entre las estimaciones de ingesta en diversos países,

	Café y derivados	Patata chips	Pan de Jengibre	Café tostado	Pan tostado	Galletas	Patata chips	Pan y derivados	Alimentos infantiles	Cereales desayuno
n	188	401	1602	221	411	401	1377	1068	157	333
Min	116	5	5	79	5	5	5	4	5	5
Q1	497	314	138	223	79	102	85	53	35	20
Mediana	773	528	303	286	244	230	186	145	79	60
Q3	1226	936	668	373	505	620	363	350	166	132
Max	2955	4215	7634	975	2838	3044	4653	3324	910	1649

Tabla 1.- Valores compilados en la base de datos del IRMM a fecha Junio 2006. Cuartil (Q), mínimo (Min), máximo (Max).

principalmente debido a los hábitos de consumo y a las tradiciones culinarias. Sin embargo, puede utilizarse como referencia la distribución de la FDA descrita en la Figura 1. Las patatas francesas y otros productos derivados de la patata son consumidos en cantidades relativamente elevadas en EEUU (35% de la cantidad diaria de ingesta de acrilamida), mientras que el café y el pan se consumen en menor medida (7% y 11%, respectivamente). La contribución de los productos derivados de la patata es incluso más alta en Holanda, donde las patatas francesas y las chips aportan un 50% de la acrilamida (Konings y col., 2003). Por otro lado, el aporte del café y del pan es mucho más alto en países europeos. Los productos derivados de patata contribuyen en un 30% aproximadamente en Noruega, mientras que el café y el pan en un 28% y en un 20% respectivamente (Dybing y Sanner, 2003). Independientemente de las diferencias culturales en los hábitos nutricionales, la ingesta en la dieta diaria de acrilamida es aproximadamente de 0,4-0,9 $\mu\text{g}/\text{kg-peso}/\text{día}$ de acuerdo con los datos aportados por la FDA. Los alimentos que más contribuyen a la exposición de la acrilamida varían dependiendo de los hábitos de la población y del modo en que estos son procesados y preparados. En la figura 2 se describe la distribución de la acrilamida entre las comidas diarias, observándose que el aporte del café era muy significativo en la población suiza (Petersen y Tran, 2002).

En algunos casos la ingesta diaria estimada de acrilamida en niños, adolescentes y varones jóvenes es significativamente más alta que en los adultos en general. Un estudio realizado en Alemania puso de manifiesto que el consumo de patatas fritas en niños y jóvenes (10-24 años) era más alto en comparación con el resto de la población. Los niños tienen un peso corporal más bajo que los adultos y una ingesta por kg de peso mayor que los adultos. Por lo que para un peso base, la exposición de los niños podría ser más alta que para los adultos. Esta particular evidencia se ha estimado en la ingesta

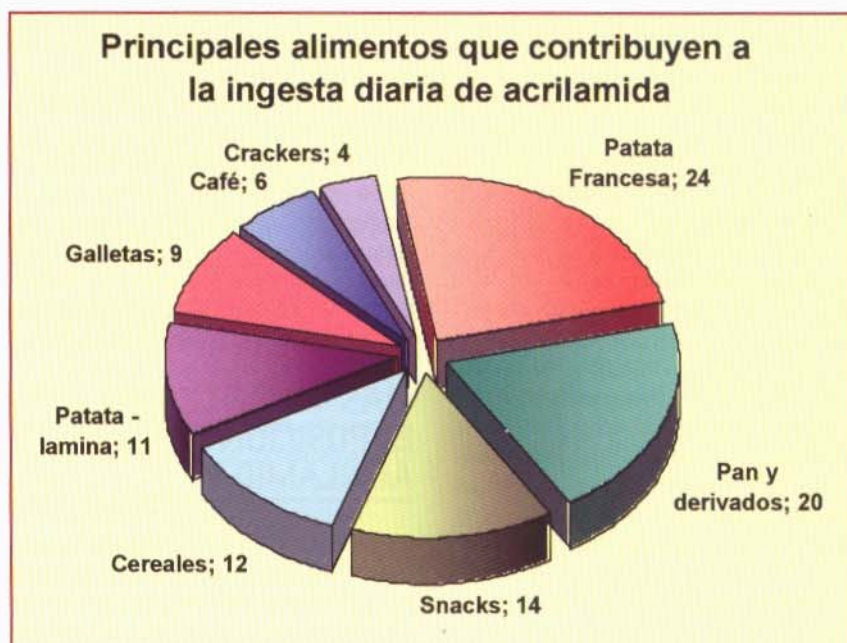


Figura 1.- Principales alimentos que contribuyen a la ingesta diaria de acrilamida (contribución expresada en porcentaje) según FDA (2002 y 2003).

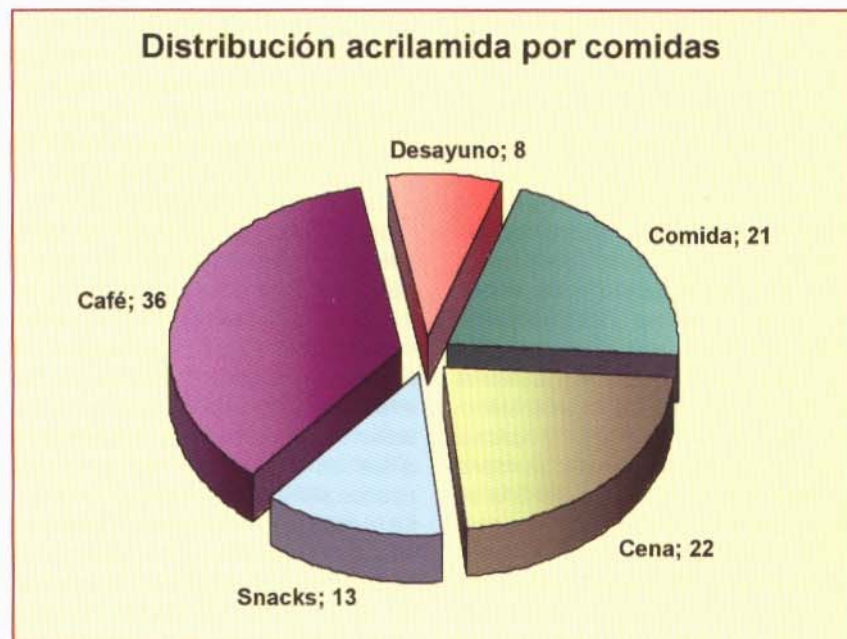


Figura 2.- Estimación de la contribución de las diferentes comidas a la ingesta diaria de acrilamida (datos expresados en porcentaje) en la población suiza según estudio de Petersen y col. (2002).

de acrilamida en la dieta de niños y adolescentes en Noruega. Las patatas chips son la fuente de exposición mas importante en la ingesta total (24,4% hombres, 32,6% hombres (16-30 años), 24,4% mujeres). Las mayores vías de exposición de acrilamida en la dieta de niños entre 9 y 13

años son las patatas fritas de aperitivo, pero también los crackers y las galletas suponen una alta contribución. Se espera que el consumo de este tipo de productos disminuya conforme los niños vayan creciendo y se hagan adultos, sin embargo es evidente que el grupo de varones

Mecanismos propuestos	Referencia
Descarboxilación de la base de Schiff via intermedio Oxazolidin-5-ona, tautomerización al producto descarboxilado de Amadori y posterior β -eliminación	Yaylayan et al, 2003
Descarboxilación de la base de Schiff y anclaje heterocíclico de la Imina	Zyzak et al., 2003
Descarboxilación de la base de Schiff, hidrólisis de la imina para en 3-APA, deaminación	Zyzak et al., 2003
Ácido acrílico + NH_3	Stadler et al., 2003
Acroleína + asparragina / Acroleína + NH_3 / Ácido Acrílico + NH_3	Yasuhara et al., 2003
Ácido acrílico + 2-propenal \rightarrow reacción con NH_3	Valtem y Shetty, 2003

Tabla 2.- Principales propuestas para la formación de acrilamida en alimentos procesados recogidas en la bibliografía científica.

jóvenes (16-30 años) tiene una alta ingesta de acrilamida procedente de patatas fritas y snacks (aproximadamente el 40%). En general, en este estudio sobre la población noruega, las patatas fritas de aperitivo fueron el alimento que más contribuyó a incrementar las tasas de ingesta de acrilamida, las galletas fueron otra fuente importante. El pan no es un alimento que contenga cantidades importantes de acrilamida, sin embargo, como la ingesta diaria de pan en Noruega es bastante elevada, este alimento contribuye a ingerir cantidades de acrilamida considerables (Dybing y col., 2005).

TOXICOLOGÍA

La molécula de acrilamida contiene una estructura α,β -insaturada reactiva, la cual hace a su doble enlace susceptible de ataques nucleofílicos mediante reacciones de adición de Michael. Por tanto, la acrilamida interacciona *in vivo* con compuestos nucleofílicos, principalmente con grupos SH- de proteínas y glutatión (Friedman, 2003). Es absorbida desde todas las vías de exposición y distribuida en los tejidos, pero también es metabolizada a través de la oxigenación del doble enlace por la acción del citocromo P450 2E1 al derivado epóxido glicidamida, figura

3 (Summer y col. 1999). La glicidamida puede, a su vez, interaccionar con los restos amino nucleofílicos del ADN produciendo aductos, esto sugiere que la glicidamida puede ser más importante para los efectos carcinogénicos y genotóxicos que el mismo compuesto de acrilamida, cuya reacción con el ADN es de menor intensidad. Sin embargo, se cree que la acrilamida es la responsable de la neurotoxicidad por su potente capacidad de reaccionar con las proteínas.

Basándose en estos estudios, la IARC (IARC, 1994) ha clasificado la acrilamida

como un compuesto "probablemente carcinogénico en humanos" (clase 2A). Se han descrito distintos efectos nocivos para la salud que deben tenerse en cuenta para valorar la toxicología global de la acrilamida:

- Genotóxico. Daño de material genético celular "in vitro" (células humanas) e "in vivo".
- Clastogénico. Induce aberraciones cromosómicas. Posibilidad de ser causante de un daño genético hereditario.
- Carcinogénico. Induce tumores bajo una exposición prolongada (mesoteliomas, adenomas de la pituitaria, adenomas mamarios, adenocarcinomas, papilomas de la cavidad oral, carcinomas adeno-uterinos, adenomas en tiroides y pulmón, etc.).
- Neurotóxico. Está descrita la alteración del sistema nervioso en humanos (neuropatía periférica).
- Sistema reproductivo. Desarrolla procesos de infertilidad en animales machos.

Cuando se calcula el margen de exposición (MOE, dosis carcinogénica más baja en animales dividido por el consumo diario en humanos) la acrilamida se sitúa en 300, frente a otros contaminantes como por ejemplo aflatoxinas, benzopirenos y nitrosaminas que se sitúan en un valor de 10.000; es decir, se trata de sustancias 100 veces menos peligrosas que la acrilamida.

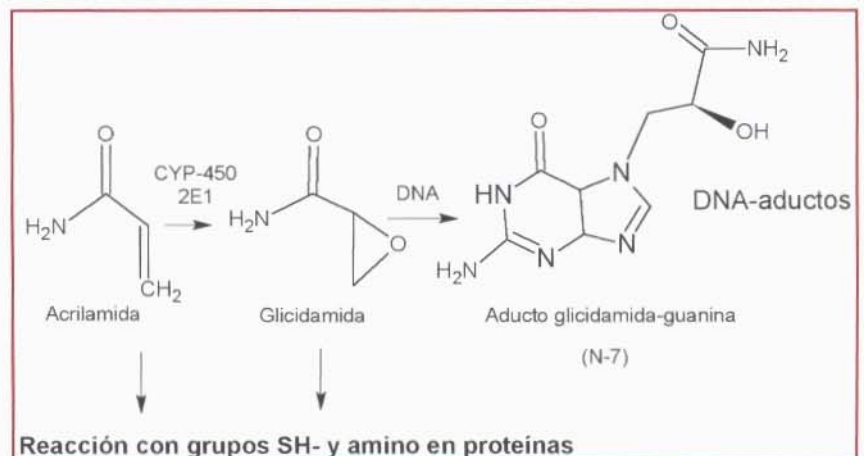


Figura 3.- Metabolización de la acrilamida a glicidamida. La acrilamida se metaboliza en el organismo a glicidamida, un epóxido, capaz de formar aductos con el ADN. Se considera que este compuesto es responsable de la capacidad mutagénica de la acrilamida (Summer y col., 1999).

MECANISMOS DE FORMACIÓN DE ACRILAMIDA

Hasta la fecha, se han propuesto diversos mecanismos para explicar la formación de acrilamida (tabla 2). Los estudios de Mottram y col. (2002) y Stadler y col. (2002) dieron las primeras pistas sobre la implicación de la reacción de Maillard en la formación de acrilamida y estudios posteriores confirmaron que la asparagina y los azúcares reductores eran los principales sustratos de la reacción (Becalski y col., 2003). Se ha demostrado la importancia de los intermedios de la reacción de Maillard, tales como la N-glicosil asparagina (Stadler y col., 2002), la correspondiente base de Schiff descarboxilada (Zyzak y col., 2003) y el compuesto de Amadori descarboxilado (Yaylayan y col., 2003). La figura 4 muestra el esquema de reacción más aceptado para la formación del monómero de acrilamida durante el cocinado de los alimentos.

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ACRILAMIDA EN ALIMENTOS

Existen numerosos métodos analíticos para la determinación de acrilamida en diferentes matrices alimentarias, la mayoría de ellos incluyen procesos de extracción y purificación de las muestras y posterior determinación por cromatografía. Se trata de procedimientos que están en continua revisión (Taeymans y col., 2004; Wenzl y col., 2003), y el hecho de que no exista un método analítico de referencia da idea de la complejidad del análisis.

Durante el proceso de extracción lo que se pretende es conseguir que la acrilamida pase de la matriz del alimento al medio de extracción para su posterior análisis instrumental. La extracción puede realizarse en medio acuoso o en metanol. En agua resulta muy efectiva debido a la elevada

solubilidad de la acrilamida en este disolvente, llegando a ser el más empleado por la mayoría de los laboratorios con una proporción muestra:agua de aproximadamente 1:10, además como la acrilamida no es ni fuertemente ácida o básica no es necesario ajustar el pH. Así, los cereales y los productos derivados de la patata al tratarse de alimentos naturalmente hidrofílicos se extraen bien en medio acuoso. Sin embargo, también se ha considerado la extracción en metanol para patatas fritas con el objeto de evitar la formación de una pasta excesivamente rígida que limita la extracción cuando se emplea agua.

Una vez obtenidos los extractos, éstos se purifican utilizando unidades de microfiltración (NANOSEP), se centrifugan y posteriormente se ana-

ESTUDIO EN ESPAÑA (LABMUNI - MADRID)		
Patata Frita	2003-04	2006-07
n	39	32
Min	211	133
-Q1	941	333
Mediana	1180	620,2
Q3	1784	810
Max	5492	1380

Tabla 3.- Evolución de los niveles de acrilamida en patatas fritas comerciales entre los periodos 2003-04 y 2006-07 según muestreos realizados por el CSIC (Instituto del Frio) y el Laboratorio Municipal de Madrid.

lizan por cromatografía. La técnica cromatográfica más empleada para la determinación de acrilamida es LC-MS. En la figura 5 se muestra un esquema de las principales etapas que forman parte del procedimiento

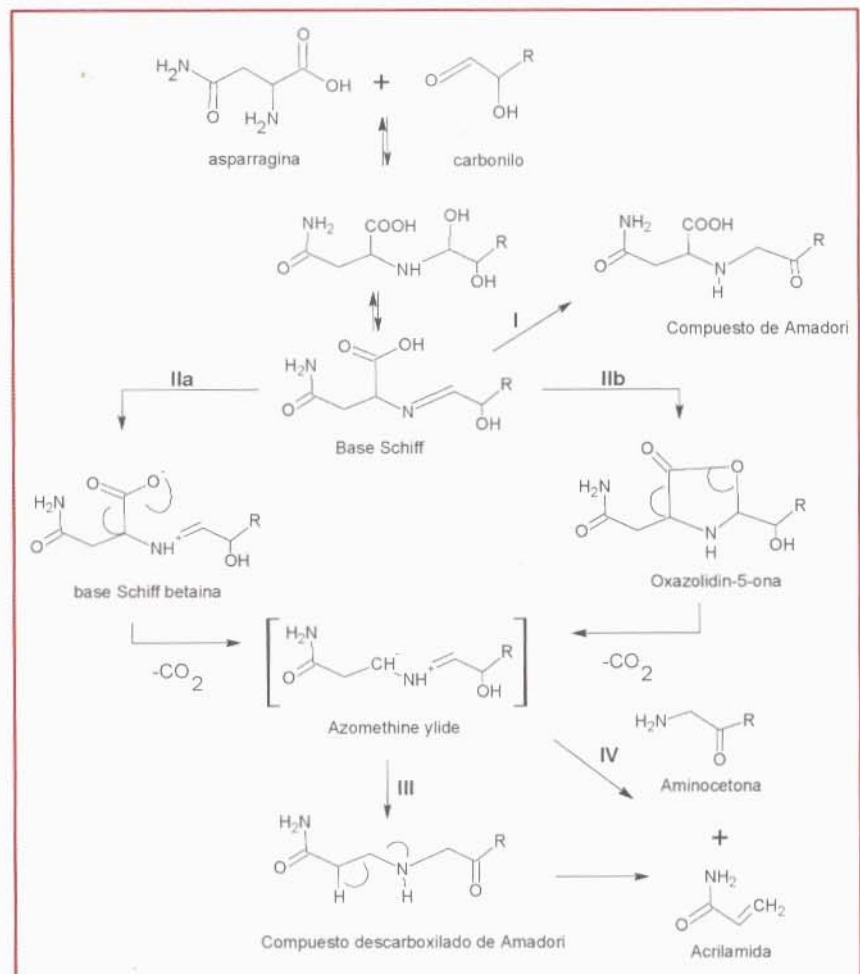


Figura 4.- Formación de acrilamida a partir de asparagina en presencia de un α -hidroxicarbonilo (Stadler y col., 2004).

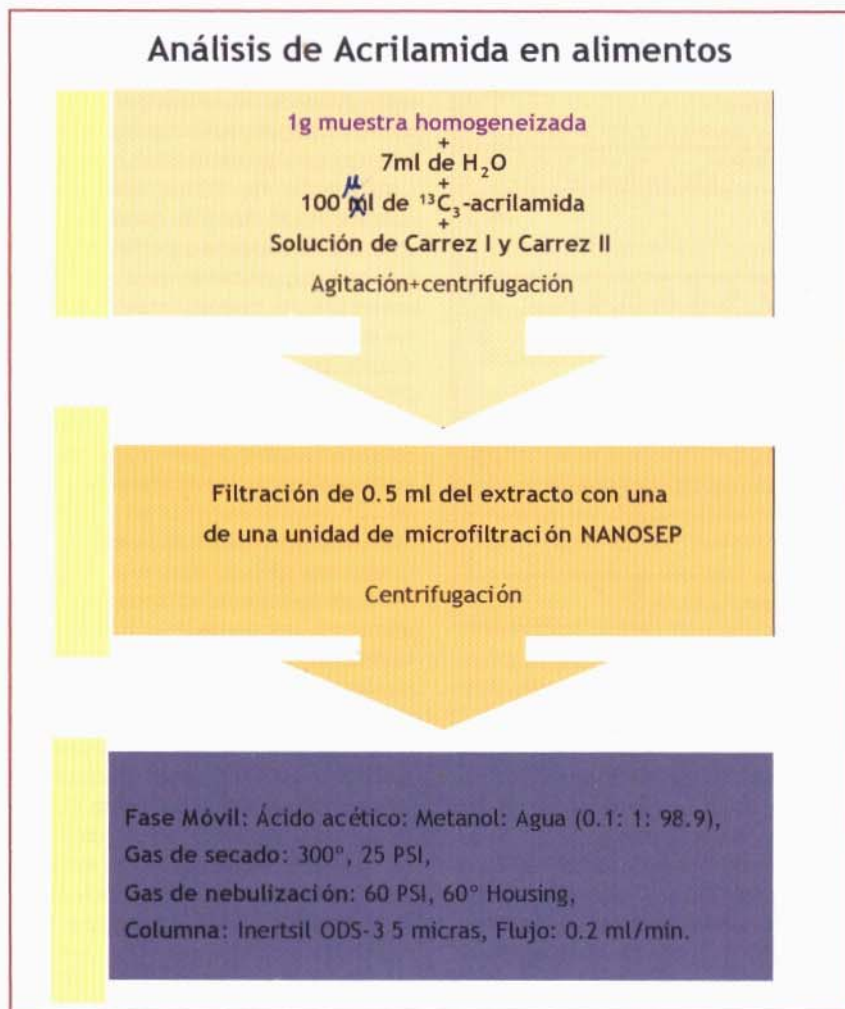


Figura 5.- Esquema del procedimiento analítico empleado por la Unidad de contaminantes del Laboratorio Madrileño de Salud Pública.

analítico empleado en el Laboratorio Madrileño de Salud Pública.

Es importante tener en cuenta que cuando se establecen especificaciones a los métodos desarrollados se suele hacer referencia a la práctica definida en Decisión de la Comisión (2002/657/EC), la cual establece requisitos para el desarrollo de métodos analíticos y la interpretación de los resultados de ciertas sustancias y residuos en animales vivos y en sus derivados. De acuerdo a esta decisión un número de iones característicos son requeridos para los métodos confirmatorios para un simple cuadrupolo (respectivamente, precursor/iones hijos transiciones en caso de varios acoplamientos). La determinación de acrilamida según esta normativa no se ajusta ya que no identifica el número suficiente de

iones o sus fragmentos. Es por ello necesaria la validación continua de las metodologías LC-MS en diferentes matrices con laboratorios contrastados que usen LC-MS/MS, con material de referencia, o con la participación en ejercicios de intercomparación como los promovidos por FAPAS, IRMM, y COST927. Recientemente se ha comercializado un material de referencia certificado de acrilamida en la matriz de pan tostado (LGC-Promochem e IRMM). Habitualmente los iones que se registran con la detección LC-MS en modo SIM (Single Ion Monitoring) son el 72 m/z y el 75 m/z para la acrilamida y la acrilamida isotópicamente marcada (¹³C). En el caso del LC-MS/MS se aplican secuencias de análisis en modo MRM (*Multireaction Monitoring*) donde se registran diferentes frag-

mentos del ión principal, en concreto m/z 72 → 72, m/z 72 → 52 y m/z 72 → 44 para la acrilamida. Para la acrilamida marcada isotópicamente se registran las siguientes transiciones m/z 75 → 75, m/z 75 → 58 y m/z 75 → 44. En la figura 6 se describen los iones utilizados en la confirmación del pico de acrilamida tras análisis cromatográfico de extractos acuosos de alimentos.

ACTUACIONES EN CURSO

Desde que la alarma sobre la presencia de acrilamida en alimentos saltara en Abril de 2002 de Suecia a la Comunidad Internacional, la situación está siendo estudiada por numerosos científicos de todo el mundo. Se han lanzado mensajes de precaución a los consumidores para que reduzcan su consumo de patatas fritas de bolsa, (uno de los alimentos que contienen mayores niveles de acrilamida) y sigan una alimentación saludable, consuman abundante fruta y hortalizas y moderen el consumo de alimentos fritos en general.

Los expertos consideran que la presencia de acrilamida puede ser motivo de preocupación sanitaria. La cantidad de esta sustancia puede variar mucho en los mismos alimentos de acuerdo con factores como las temperaturas y los tiempos de cocción. Por este motivo, los expertos del JECFA (Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios) aseguran que no es posible hacer recomendaciones sobre la inocuidad de consumir determinados alimentos que contengan acrilamida. La OMS establece la cantidad de acrilamida de riesgo en 0,1 mg/kg peso/día. La FAO y la OMS recomiendan proseguir las actividades orientadas a reducir el contenido de acrilamida en los alimentos.

El grupo de Calidad y Seguridad de alimentos procesados térmicamente, del Instituto del Frío- CSIC ha evaluado la formación de acrilamida en diversas matrices alimentarias comercializadas principalmente en la Comunidad de Madrid. Las ha dividido en patatas fritas, galletas, cereales de desayuno, snacks, pan tostado

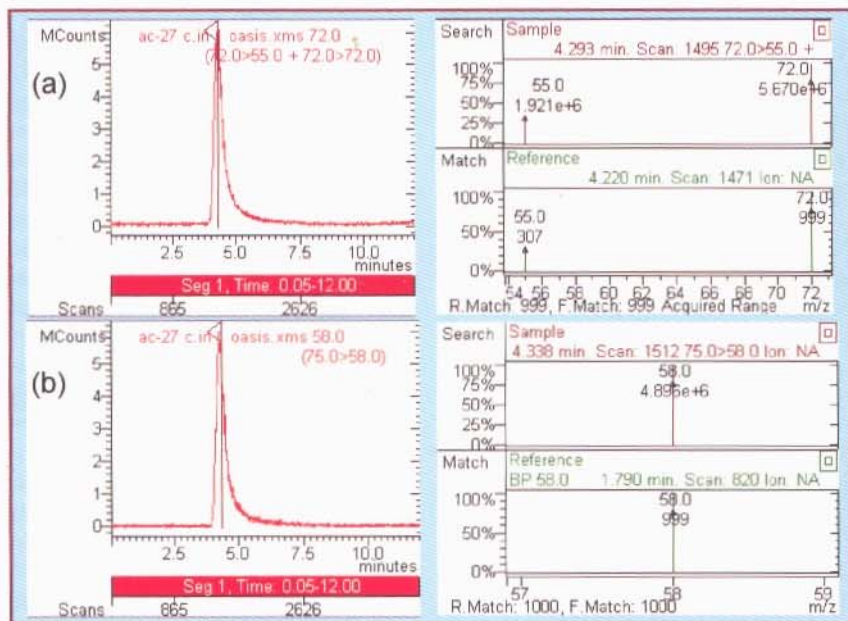


Figura 6.- Detección de acrilamida mediante cromatografía de líquidos acoplada a ms/ms. Iones cualificadores 72 m/z [M+H]⁺, y 75 m/z para acrilamida y acrilamida marcada (¹³C-AA). Iones para cuantificación 55 m/z [C₂H₃O]⁺, y 58 m/z para acrilamida y acrilamida marcada, respectivamente.

y colines. La mayor parte de los resultados están recogidos en diversas publicaciones científicas (Alimentaria, 2005; Rufián-Henares y col., 2006a; Rufián-Henares y col., 2006b; Rufián-Henares y col., 2007). La primera conclusión que deriva de los estudios es que los niveles medios no difieren en gran medida de

los obtenidos en otros países de nuestro entorno. Sin embargo los estudios han sido puntuales en diversos periodos de los años 2003 a 2006. En la figura 7 se recoge la distribución de los resultados obtenidos. Sin embargo, en otros países de nuestro entorno se vienen realizando seguimientos para constatar, no solo

los niveles medios, sino la disminución de los mismos a través de la aplicación de técnicas de minimización. El seguimiento se está canalizando en la actualidad desde el Laboratorio de Salud Pública del municipio de Madrid mediante programas de muestreo periódico sobre diferentes matrices alimenticias, tales como el café, patatas fritas y cereales de desayuno, entre otras. Si se comparan los muestreos sobre patata frita realizados entre los periodos 2003-2004 y 2006-2007 se observa una reducción significativa de los valores medios de acrilamida (Tabla 3).

Se ha comprobado que existe una gran variabilidad en los niveles de acrilamida para el mismo grupo de alimentos donde muy probablemente la formulación empleada y las condiciones del procesado son determinantes de los niveles finales alcanzados. Los mayores niveles los presentan las patatas fritas con una concentración media de 1490 µg/kg (211 – 5492), cereales de desayuno 292 (122 – 803), galletas 423 (<LOQ – 2085), colines 157 (< LOQ – 323), crackers 140 (<LOQ – 296), pan tostado 87 (<LOQ – 151), cereales infantiles 48.6 µg/kg (<LOQ – 168), y churros 45.6 (<LOQ – 92.4).

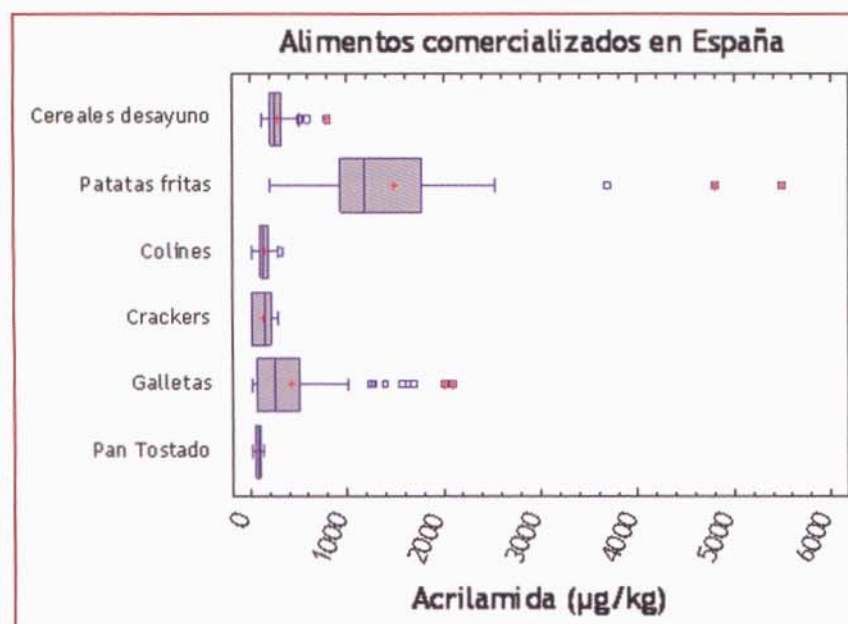


Figura 7.- Gráfico de distribución de acrilamida en diversos alimentos comercializados en España. Muestreos realizados entre 2003 y 2006 (ver texto para más información).

CONCLUSIONES

Aunque la fase de estudio y recopilación de datos no se considera concluida, se apuntan algunos indicadores entre la comunidad científica que se deben tener en cuenta. Respecto a la formulación se ha comprobado que el empleo bicarbonato amónico como agente gasificante así como la presencia de elevadas cantidades de glucosa o fructosa, en lugar de sacarosa, favorecen la formación de acrilamida. Por otra parte, parece evidente según estudios previos de nuestro grupo que los cereales de desayuno catalogados como dietéticos con una elevada concentración en fibra también presentan elevados niveles de acrilamida (401 ± 161 µg/kg, n = 13), frente a los tradicionales (273 ± 102 µg/kg, n = 47) con un contenido en fibra cercano al 5%. Resultados simi-

lares han sido también obtenidos para galletas, donde los contenidos medios en galletas ricas en fibra era de $283 \mu\text{g}/\text{kg} \pm 38$ ($n = 18$), frente a $166 \mu\text{g}/\text{kg} \pm 30$ ($n = 36$) de las galletas convencionales.

En resumen, el análisis sistemático de acrilamida en alimentos es importante por muy diversas razones. En primer lugar se deben completar las bases de datos de contenidos en alimentos que van a ser utilizadas posteriormente para los cálculos de ingesta y, en combinación con los estudios epidemiológicos, poder realizar una estimación veraz del riesgo. Además, es responsabilidad de las administraciones que las bases de datos de contenido de acrilamida contemplen alimentos significativos de la dieta habitualmente consumida por la población, donde es importante realizar análisis en alimentos de producción local o regional. De esta manera, la estimación de ingesta será más representativa a nivel local. En un segundo lugar, es importante realizar análisis sistemáticos para evaluar la efectividad de las actividades desarrolladas en el sector industrial con el objetivo de minimizar los niveles de acrilamida en el producto comercializado.

Bibliografía

- 1.- Becalski A, Lau B.P, Lewis D, Seaman S.W. 2003. Acrylamide in foods: occurrence, sources, and modelling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:802-808.
- 2.- CIAA, Confederation of the Food and Drink Industries of the UE. 2005. The CIAA Acrylamide "Toolbox", rev. 6, September, CIAA, Brussels. <http://www.ciaa.be/documents/positions/The%20CIAA%20Acrylamide%20Toolbox.pdf>.
- 3.- Dybing E, Farmer P.B, Andersen M, Fennell T.R, Lalljie S.P.D, Müller D.J.G, Olin S, Petersen B.J, Schlatter J, Scholz G, Scimeca J.A, Slimani N, Törnqvist M, Tuijelaars S, Verger P. 2005. Human exposure and internal dose assessments of acrylamide in food. *Food and Chemical Toxicology* 43:365-410.
- 4.- European Commission. 2007. Directorate General Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements. (<http://www.irmm.jrc.be/html/activities/Acrylamide/database.html>).
- 5.- Friedman M. 2003. Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:4504-4526.
- 6.- IARC. 1994. 08/26/1997) Some industrial chemicals, Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Some industrial chemicals, Lyon, IARC, Vol. 60.
- 7.- Konings E.J.M, Baars A.J, van Klaveren J.D, Spanjer M.C, Rensen P.M, Hiemstra M, van Kooij J.A, Peters P.W.J. 2003. Acrylamide exposure from foods of the Dutch population and an assessment of the consequent risk. *Food and Chemical Toxicology* 41:1569-1579.
- 8.- Morales, F.J., Rufián-Henares, J.A., Jiménez-Pérez, S. 2005. Incidencia de acrilamida en patatas fritas comercializadas en al Comunidad de Madrid. *Alimentaria*, 367, 30-35.
- 9.- Mottram D.S, Wedzicha B.L, Dodson A.T. 2002. Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature* 419:448-449.
- 10.- Peterson, B.J., Tran, N. 2002. Exposure to Acrylamide. *Chemistry and Safety of Acrylamide in food*, edited by Friedman and Mottram, Springer Science.
- 11.- Rufián-Henares J.A., Delgado-Andrade C., Morales F.J. 2006a. Relationship between acrylamide and thermal-processing indexes in commercial breakfast cereals: A survey of Spanish breakfast cereals. *Molecular Nutrition and Food Research* 50:756-762.
- 12.- Rufián-Henares J.A., Morales F.J. 2006b. Determination of acrylamide in potato chips by a reversed-phase LC-MS method based on a stable isotope dilution assay. *Food Chemistry* 97:555-562.
- 13.- Rufián-Henares J.A., Arribas-Lorenzo G, Morales F.J. 2007. Acrylamide content of selected Spanish foods: Survey of biscuits and bread derivatives. *Food Additives and Contaminants* 24 (4): 343-350
- 14.- Stadler RH, Blank I, Varga N, Robert F, Hau J, Guy PA, Robert MC, Riediker S. 2002. Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature* 419:449-450.
- 15.- Stadler, R.H., Verzeznassi, L., Varga, N., Grigorov, M., Studer, A., Riediker, S., Schilter B., 2003. Formation of Vinylogous Compounds in Model Maillard Reaction Systems. *Chemical Research Toxicology*, 16(10) 1242 - 1250
- 16.- Stadler, R.H., Robert, F., Riediker, S., Varga, N., Davidek, T., Devaud, S., Goldmann, T., Hau, J., Blank, I. 2004. In-depth mechanistic study on the formation of acrylamide and other vinylogous compounds by the Maillard reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (17) 5550-5558.
- 17.- Summer, S. C. J., Fenell, T.R., Moore, T.A., Chanas, B., Gonzalez, F., and Ghanayem, B.I., 1999. Role of cytochrome P450 2E1 in the metabolism of acrylamide and acrylonitrile in mice. *Chem. Res. Toxicol.* 13 (6):517-22.
- 18.- Taeymans D, Wood J, Ashby P, Blank I, Studer A, Stadler RH, Gonde P, Van Eijck P, Lalljie S, Lingnert H, Lindblom M, Matissek R, Muller D, Tallmadge D, O'Brien J, Thompson S, Silvani D, Whitmore T. 2004. A review of acrylamide: An industry perspective on research, analysis, formation and control. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 44 (5): 323-347
- 19.- 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.
- 20.- Wenzl T, de la Calle MB, Anklam E. 2003. Analytical methods for the determination of acrylamide in food products: a review. *Food Additives and Contaminants*, 20 (10): 885-902.
- 21.- Yasuhara, A., Tanaka, Y., Hengel, M., Shibamoto, T. 2003. Gas chromatographic investigation of acrylamide formation in browning model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3999-4003.
- 22.- Yaylayan V.A, Wnrowski A, Perez L.C. 2003. Why asparagine needs carbohydrates to generate acrylamide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:1735-1757.
- 23.- Zyzak D.V, Sanders R.A, Stojanovic M, Tallmadge D.H, Eberhart B.L, Ewald D.K, Gruber D.C, Morsch T.R, Strothers M.A, Rizzi G.P, Villagran M.D. 2003. Acrylamide formation mechanism in heated foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 4782-4787.