

## Acrylamid-Bildungspotenzial ökologisch erzeugter Getreidearten und Sorten

Stockmann, F.<sup>1</sup>, Mast, B.<sup>1</sup>, Graeff, S.<sup>1</sup> und Claupein W.<sup>1</sup>

*Keywords: acrylamide, asparagine, cultivars, species, organic farming*

### Abstract

*By heating up carbohydrate-rich food, like cereals and potatoes, Acrylamide (AA), a probably carcinogen food ingredient, will be created due to a reaction of free Asparagine (Asn) and reducing sugar within the Maillard-Reaction. Up to now two opportunities to decrease AA are discussed. Firstly by changing technological food processing steps e.g. receipt modifications and secondly by plant production e.g. finding species and cultivars low in the content of precursors of AA. For cereals, free Asn is the limiting factor for formation of AA. By investigations of conventionally produced wheat-, spelt- and rye samples differences were found in the amount of Asn both in species and cultivars. It was assumed that these differences could also be found in organically produced cereals. However, up to now no study has investigated the AA content of organically produced cereals. Therefore, the objectives of this study were to investigate i) are there species and cultivars low in free Asn and, ii) is there a correlation between the content of free Asn and the formed AA? To clarify these aspects, organically produced grain samples (mainly wheat, spelt and rye) of a 2-yr field trial were analysed of free Asn and the AA-Formation Potential (AA-FP). The results showed differences in the content of free Asn within species and cultivars, indicated by a strong correlation between Asn and the AA-FP. In conclusion, an option for reducing AA in organic products could be the selection of species and cultivars low in free Asn.*

### Einleitung und Zielsetzung

Über den aktuellen Fund von Glycidamid in Lebensmitteln (LM), steht Acrylamid wieder im Fokus der Öffentlichkeit. 2002 erstmals mit kohlenhydratreichen LM in Verbindung gebracht (Tareke et al. 2002) hat AA, laut einer Aussage des Bundesamtes für Risikobewertung, von seiner Gefährlichkeit bis heute nichts verloren. Somit bleibt eine Reduzierung von AA in LM von höchster Priorität. Da sich AA erst bei der Lebensmittelverarbeitung aus freiem Asn und reduzierenden Zuckern innerhalb der Maillardreaktion bildet (Stadler et al. 2002), kann es nicht, wie bei anderen Kontaminanten, im Vorfeld beseitigt werden. Eine Strategie, das AA zu senken, besteht somit in der Veränderung des technologischen Herstellungsprozesses. Durch mögliche Produktabweichungen ist dies teilweise nicht umsetzbar, was Amrein et al. (2004) bei Lebkuchen feststellten. Ferner schwanken die vom BVL (2008) gemessenen Werte von AA zum Teil jährlich, was aufzeigt, dass zwar der technologische Ansatz AA zu minimieren greift, doch der Rohstoff mitentscheidend ist. Bei Getreide ist anders als bei Kartoffeln nicht der Gehalt an reduzierenden Zuckern, sondern der Gehalt an freiem Asn der limitierende Faktor für die AA-Bildung (Weisshaar 2004). Vorausgesetzt die Getreidearten und Sorten unterscheiden sich im Asn-Gehalt, kann hier ein Potential bestehen Precursoren von AA zu senken. Bei Studien von Weber (2007) mit konventionellen (konv.) Getreidearten und Sorten zeigte sich, dass der Asn-Gehalt artenübergreifend und innerhalb der Arten signifikant unterschiedlich ist. Für ökologisch (ökol.) erzeugte Getreide sind diesbezüglich bisher detaillierte Daten nicht ver-

<sup>1</sup> Institut für Pflanzenbau und Grünland (340), Universität Hohenheim, Fruwirthstr. 23, 70599 Stuttgart, Germany, E-Mail: [fastock@uni-hohenheim.de](mailto:fastock@uni-hohenheim.de), Internet: [www.uni-hohenheim.de](http://www.uni-hohenheim.de)

füßbar. Aufgrund der unterschiedlichen Bewirtschaftung, im Speziellen der N-Düngung, kann daher nicht direkt auf ökol. Getreidearten und Sorten geschlossen werden. Was dies unterstreicht sind Aussagen von Peter Kunz (2007), der an Weizensorten im ökol. Landbau andere Ansprüche setzt, wie z. B. einen hohen Kleberanteil bei reduzierter N-Versorgung oder eine schnellere Einlagerung der Nährstoffe ins Korn. Das Ziel der Studie war daher folgende Fragen zu beantworten.

- Bestehen analog zum konv. Landbau Arten- und Sortenunterschiede im Asn-Gehalt in ökol. angebautem Getreide?
- Besteht eine Beziehung zwischen freiem Asn im Mehl und dem sich daraus gebildeten AA?

## Methoden

Als Grundlage dienten zweijährige Wintergetreideproben (Vegetationsperioden 05/06 & 06/07) aus einem Öko-Landessortenversuch (einfaktorielle Blockanlage, drei Wiederholungen). Für die Studie wurden in der Vegetationsperiode 05/06 39 Weizen-, 11 Dinkel-, 7 Roggen- und 1 Einkornsorte verwendet. 2006/07 waren es 33 Weizen-, 13 Dinkel-, 5 Roggen- sowie 1 Einkornsorte. Alle Weizensorten sind innerhalb der Qualitätsstufen E und A bzw. TOP und 1 (Schweiz). Die Aussaat erfolgte jeweils am 12.10. mit 400 Kö m<sup>-2</sup>. Tabelle 1 zeigt die Standortbedingungen sowie die Behandlungen.

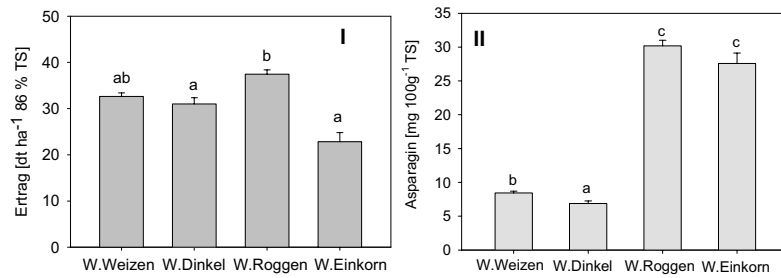
**Tabelle 1: Standortbedingungen**

	Versuchsjahr 2005/2006	Versuchsjahr 2006/2007
Standort	Demeter Betrieb Hannemann Kirchberg-Dörmenz, Dtschl., 440 m ü NN	
Vorfrucht:	Silomais	
Nmin	44 kg N ha <sup>-1</sup> (22.02.06)	21 kg N ha <sup>-1</sup> (08.03.07)
Düngung	25 m <sup>3</sup> Gülle ha <sup>-1</sup> (25.04.06)	je 20 m <sup>3</sup> Gülle ha <sup>-1</sup> (31.03.+ 09.04.07)
Niederschlag:	518 mm	747 mm
Temperatur:	7,5 °C	9,8 °C
Bodenart:	toniger Lehm	
Bodentyp:	Braunerde	
Ackerzahl:	55	45
pH-Wert:	5,8	6,2
Hornmist & -kiesel	Als Biologisch-Dynamische Präparate	

Alle Proben durchliefen Qualitätsuntersuchungen sowie Analysen auf freies Asn und das AA-FP. Das freie Asn wurde mittels HPLC-Fluoreszenz gemessen. Die Analyse des AA-FP erfolgte nach Aufarbeitung über LC-MS-MS. Hierzu wurden 5 g Mehl bei steigender Temperatur von 60 – 200° C 25 min erhitzt. Nach Zugabe von bidest. Wasser und internem Standard (deutiertes AA) wurde das Gemisch in ein Ultraschallbad gegeben, anschließend mit Carrez I & II ausgefällt und abfiltriert. Über Festphasen-Extraktionskartuschen gereinigt, wurde der Extrakt einer LC-MS-MS Anlage zugeführt. Für die Mittelwertvergleiche der Kornerträge und dem freien Asn wurde das Programm SigmaStat Version 2.0 (ANOVA, Tukey) verwendet. Die statistische Analyse der Korrelation von freiem Asn und dem AA-FP erfolgte mit SAS Version 9.1.

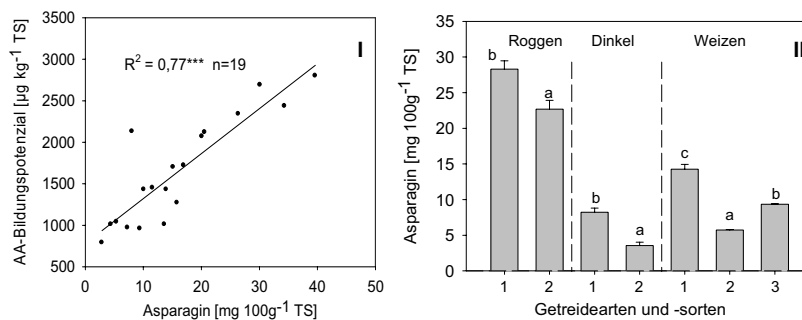
## Ergebnisse

Abbildung 1 (I) zeigt die Erträge der Wintergetreide Weizen, Dinkel, Roggen und Einkorn als Mittelwert der Jahre 2006 und 2007 bezogen auf 86 % TS. Es zeigte sich der höchste Ertrag bei Roggen mit 37,4 dt ha<sup>-1</sup>. Weizen mit 32,6 dt ha<sup>-1</sup> und Dinkel mit 31 dt ha<sup>-1</sup> lagen dahinter etwa gleichauf. Die geringsten Erträge konnten bei Einkorn mit 22,8 dt ha<sup>-1</sup> analysiert werden. Allgemein waren die Erträge eher im unteren Bereich. Grund hierfür sind die sehr geringen Erträge 2007 basierend auf einer langen Trockenheit von April bis Mai 2007, was zu Wachstumsdepressionen führte.



**Abbildung 1: (I) Kornrerträge der Getreidearten, (II) Asn-Gehalte der Getreidearten, Mittel über beide Versuchsjahre. Säulen mit gleichem Buchstaben unterscheiden sich nicht signifikant voneinander ( $\alpha < 0,05$ ).**

Die durchschnittlichen Gehalte an Asn (in TS) sind in Abbildung 1 (II) dargestellt. Ersichtlich ist ein signifikant höherer Level bei Roggen und Einkorn. Gegenüber Dinkel ( $\bar{\varnothing}$  6,9 mg 100g<sup>-1</sup>) und Weizen ( $\bar{\varnothing}$  8,5 mg 100g<sup>-1</sup>) bildete sich fast das Vierfache. Roggen zeigte mit 30,2 mg 100 g<sup>-1</sup> nach Einkorn (27,4 mg 100g<sup>-1</sup>) den höchsten Gehalt. Bei Ansicht der Feldwiederholungen (nicht dargestellt) konnte bei Roggen sogar ein Wert von 39 mg 100 g<sup>-1</sup> gemessen werden. Bei Dinkel lagen mit 3,5 – 9,7 mg 100 g<sup>-1</sup> die geringsten Werte vor.



**Abbildung 2: (I) Korrelation zwischen dem Gehalt an freiem Asn und dem AA-FP in acht Weizen-, sechs Dinkel- und fünf Roggensorten. (II) Asn-Gehalte von zwei Roggen-, zwei Dinkel- und drei Weizensorten, Mittel über beide Versuchsjahre. Die Säulen innerhalb der Getreidearten mit gleichem Buchstaben unterscheiden sich nicht signifikant voneinander ( $\alpha < 0,05$ ).**

Im Sortenvergleich (Abbildung 2 II) wird ersichtlich, dass innerhalb der einzelnen Getreidearten Sorten zu finden waren, die sich signifikant im Asn-Gehalt unterschieden. Durch eine enge Beziehung ( $R^2 = 0,77^{***}$ ) zwischen dem Gehalt an Asn und dem gebildeten AA (Abbildung 2 I) kann daher auch von Unterschieden im AA-Gehalt ausgegangen werden.

## Diskussion

Auf Basis der analysierten Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass die Getreidearten signifikante Unterschiede im freien Asn aufwiesen. Wie Weber (2007) in konv. Roggenproben aufzeigte, bestätigt sich auch im ökol. Landbau, dass Roggen die sig-

nifikant höchsten Asn-Werte besitzt, die sich in der Höhe kaum von konv. Proben unterscheiden. Das Dinkel und Weizen im Vergleich zu Werten von Weber (2007) geringere Asn-Gehalte hatten, ist durch die moderatere N-Düngung zu erklären. Einkorn überraschte durch seine hohen Gehalte die nahe am Roggen sind. Aber auch innerhalb der Arten konnten Sorten im ökol. Landbau gefunden werden, die geringere Asn-Gehalte aufwiesen, was Weber (2007) ebenfalls für konv. angebaute Sorten feststellte. Interessant ist, dass erstmalig auch für ökol. Proben, eine enge Beziehung zwischen Asn und AA nachgewiesen wurden, wie Weisshaar (2004) und Weber (2007) schon in konv. Getreide aufzeigten. Asn scheint daher als ein möglicher Indikator für eine spätere AA-Bildung geeignet zu sein. Inwieweit sich die lange Trockenphase 2007 auf die Asn- und AA-Gehalte ausgewirkt hat, muss durch weitere Versuchsjahre abgesichert werden.

### Schlussfolgerungen

Ähnlich wie im konv. Landbau, ist zu vermuten, dass auch im ökol. Bereich durch eine gezielte Arten- und Sortenwahl AA im Endprodukt gesenkt werden kann. Roggen und Einkorn sollte ein besonderes Augenmerk gelten, da hier das höchste AA-FP bestand. Asn kann potenziell als Abschätzungsparameter für eine AA-Bildung gesehen werden. Durch eine gezielte Arten- und Sortenwahl mit niedrigen Asn-Gehalten würde sich AA im Endprodukt damit im Vorfeld beeinflussen lassen, was auch im Sinne eines vorbeugenden Verbraucherschutzes gesehen werden kann. Zur Absicherung der Ergebnisse, vor allem in Bezug auf das Jahr 2007, sind weitere Versuchsjahre notwendig.

### Danksagung

Die Untersuchungen wurden unterstützt durch Reiner Schmidt (Beratungsdienst ökol. Landbau Schwäbisch Hall e.V.) für die Proben, Dr. Pat Schreiter (CVUA Stuttgart) für die Analysen des AA-Gehalts sowie Dr. Nikolaus Merkt (Uni. Hohenheim, Abt. Weinbau) für die Analysen des Asn-Gehalts.

### Literatur

- Amrein T., Schoenbaechler B., Escher F., Amado` R. (2004): Acrylamide in gingerbread: Critical factors for formation and possible ways for reduction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52:4282–4288.
- BVL (2008): (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) Übersicht über Signalwerte der ersten bis siebenten Berechnung. [www.bvl.bund.de](http://www.bvl.bund.de) (Abruf 2.09.2008).
- Kunz P., (2007): Für Bio selektieren. *Bioland*, Fachmagazin für den ökologischen Landbau 12: 11.
- Stadler R. H.; Blank I.; Varga N.; Robert F.; Hau J.; Guy P. A.; Robert M. C.; Riediker S. (2002): Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature* 419: 449-450.
- Tareke E., Rydberg P., Karlsson P., Eriksson S., Toernqvist M. (2002): Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (17): 4998-5006.
- Weber E. A., (2007): Einfluss produktionstechnischer Maßnahmen bei Getreide zur Reduktion von Acrylamidvorstufen im Korngut. Dissertation, Universität Hohenheim.
- Weishaar R., (2004): Acrylamid in Backwaren - Ergebnisse aus Modellversuchen. *Deut. Lebensm.-Rundsch*, 100: 92-97.