

Risques chimiques dans les aliments

Acrylamide et furane

Marie-Louise SCIPPO

mlscippo@ulg.ac.be

<http://www.dda.ulg.ac.be/>



Principaux dangers chimiques dans la chaîne alimentaire

CLASSE	DANGER	PRINCIPALE LEGISLATION EUROPEENNE
CONTAMINANTS DE L'ENVIRONNEMENT	DIOXINES ET PCBs METAUX LOURDS	Dir 2002/32/CE (feed) Reg. (CE) n° 1881/2006 (food)
TOXINES NATURELLES	MYCOTOXINES BIOTOXINES MARINES	Dir 2002/32/CE (feed) Regl. (CE) n° 1881/2006 (food) Regl. (CE) n° 853/2004
RESIDUS DE MED. VT	MEDICAMENTS PRODUITS INTERDITS HORMONES	Regl. (EU) n° 37/2010 Dir. 96/22 & 96/23/CE
PESTICIDES	AUTORISES INTERDITS (EX : VERT DE MALACHITE)	Regl. (CE) n° 396/2005
ADDITIFS	AUTORISES COLORANTS INTERDITS (Rouge Soudan)	Regl. (CE) n° 1333/2008
ALLERGENES	LISTE DE 14 ALLERGENES	Regl. (UE) n° 1169/2011 (étiquetage)
PRODUITS NEOFORMES	HAPs, FURANE, ACRYLAMIDE , 3-MCPD	Regl. (CE) n° 1881/2006 (HAPs, 3-MCPD)
MIGRATION DE MATERIAUX DE CONTACT	EX : BISPHENOL-A	Regl. (UE) n° 10/2011 (plastiques)
FRAUDES	EX : MELAMINE DANS LE LAIT EN POUDRE	INTERDIT

Problème des produits néoformés : acrylamide et furane dans les aliments.

- Définition des produits néoformés
- Acrylamide
 - Historique - toxicité
 - Formation – Aliments concernés
 - Exposition humaine – risque ?
 - Conclusions
- Furane
 - Historique - toxicité
 - Formation – Aliments concernés
 - Exposition humaine – risque ?
 - Conclusions

PRODUITS NEOFORMES

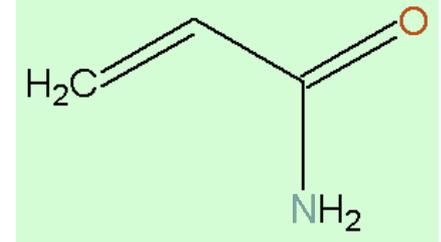
Molécules qui ne sont pas initialement présentes dans les aliments, et qui sont générés suite aux procédés de fabrication (la chaleur catalyse certaines réactions entre nutriments).

Exemples :

- Acrylamide
- Furane
- 3-MCPD (3-monochloropropanediol)
hydrolyse acide de protéines végétale : sauce soja, pain, crackers, etc



ACRYLAMIDE



Historique

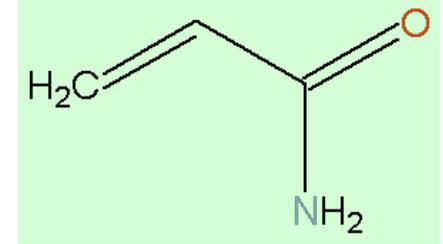
Construction d'un tunnel en Suède
(1997)

Fuite d'acrylamide dans
l'environnement :

- Mortalité chez les bovins, les poissons, etc
- problèmes de santé (neurotoxicité)
chez les travailleurs exposés



ACRYLAMIDE



Historique

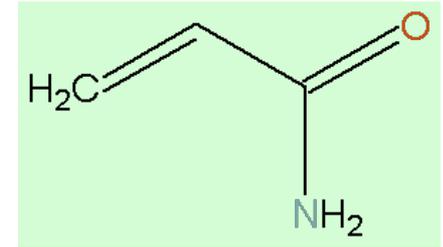
Recherche d'acrylamide chez les travailleurs exposés et une population contrôlée :

→→ Niveaux élevés chez la population contrôlée

→ En 2002 : rapport de l'agence suédoise des aliments (**Swedish National Food Administration**) : présence d'acrylamide dans les aliments

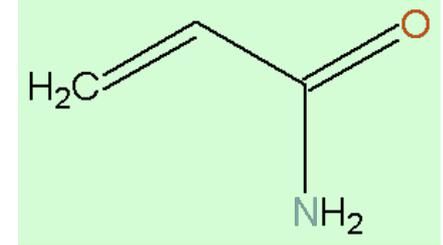


ACRYLAMIDE



- Monomère de départ du polyacrylamide (plastique industriel, utilisé dans les labos de biochimie pour les gels d'électrophorèse: PAGE)
- Applications industrielles du polyacrylamide :
 - Produits de soin, peinture, flocculant pour le traitement de l'eau
- Présent aussi dans la fumée de cigarette

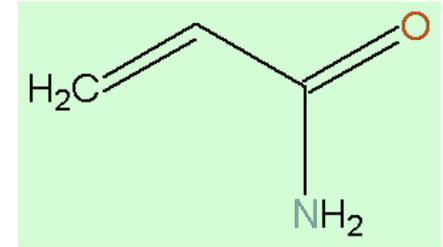
ACRYLAMIDE



Toxicologie

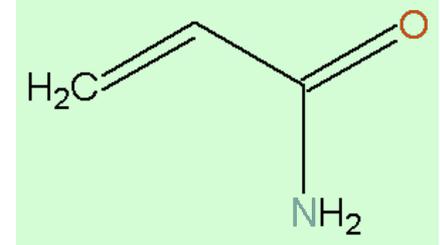
- Neurotoxique, effets sur la reproduction, à hautes doses
- Forme des résidus liés à l'ADN ou à l'hémoglobine (via son métabolite, le glycidamide)
- Cancérogène probable chez l'homme (groupe 2A, IARC)

ACRYLAMIDE

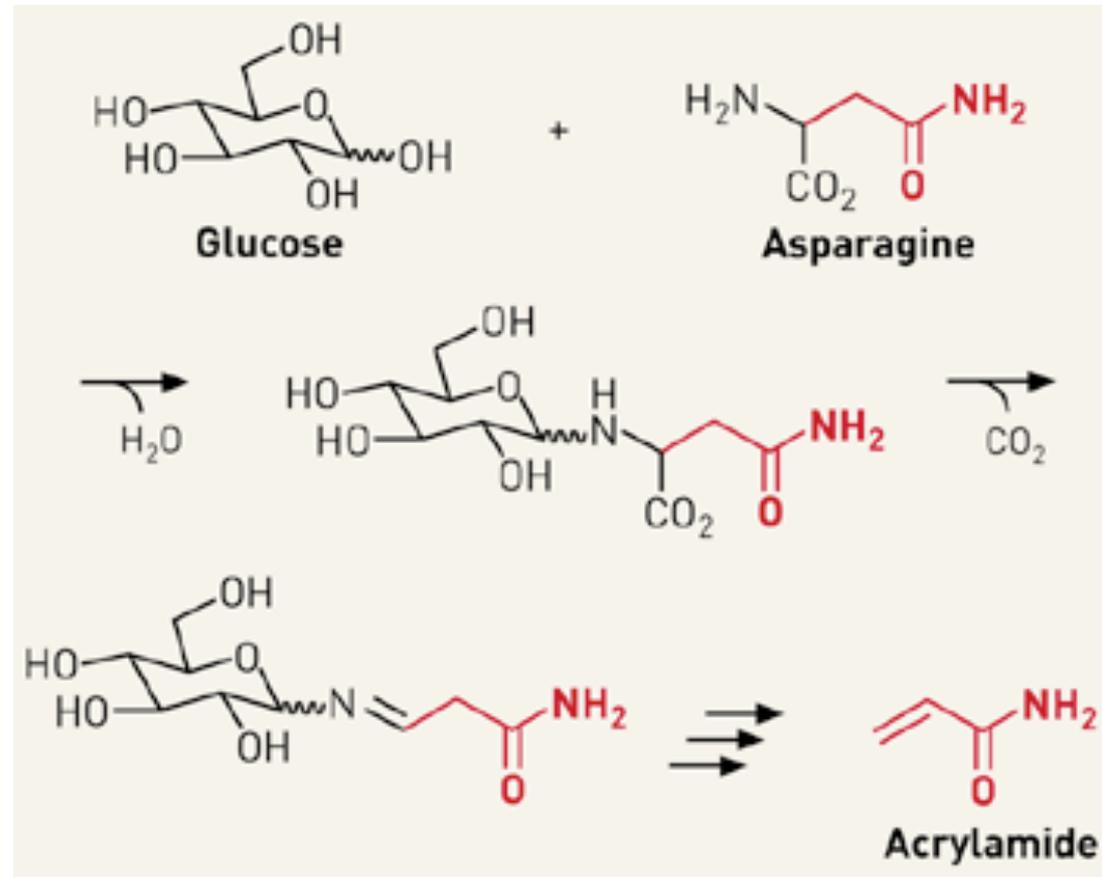


- L'homme est exposé à l'acrylamide via la nourriture depuis de nombreuses années, mais cela n'est connu que depuis 2002
→→ **acrylamide ... et alors ?**
- Serait responsable du « bruit de fond » des cas de cancers dont la source ne serait pas identifiée

ACRYLAMIDE

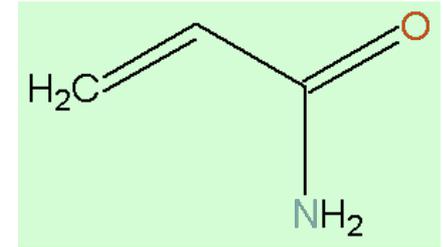


- Sous-produit de la **réaction de Maillard** :
 - réaction entre hydrates de carbone et composés aminés – asparagine):
- = brunissement non enzymatique



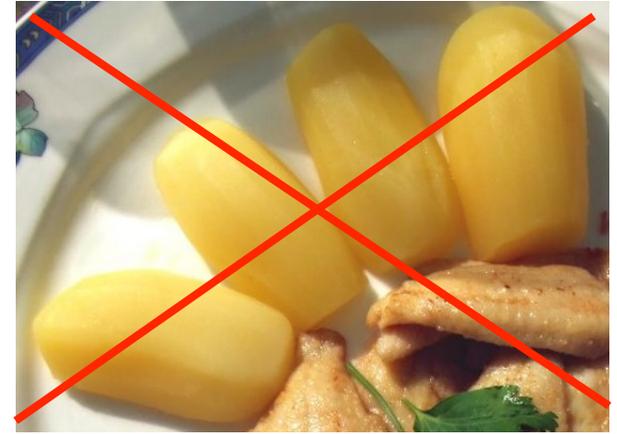
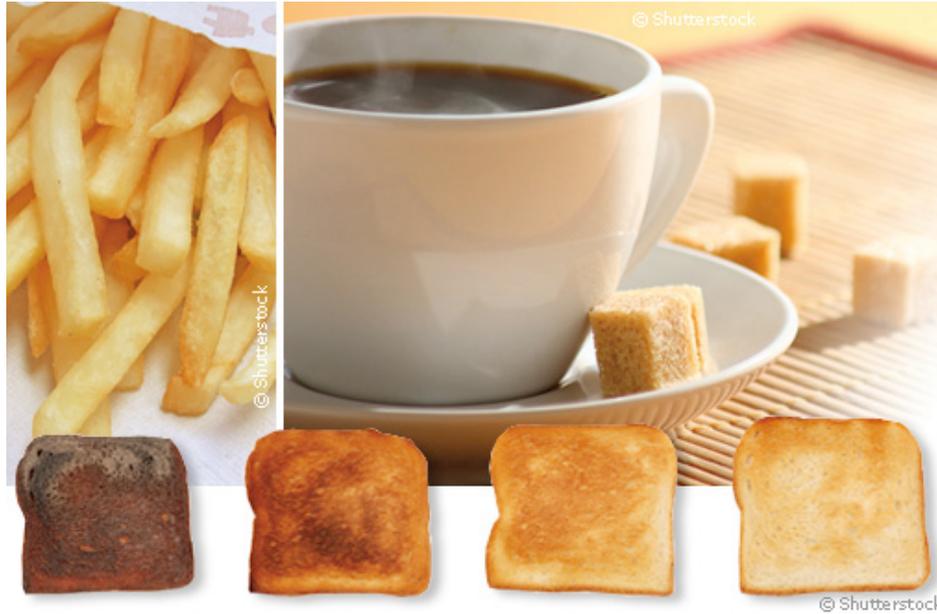
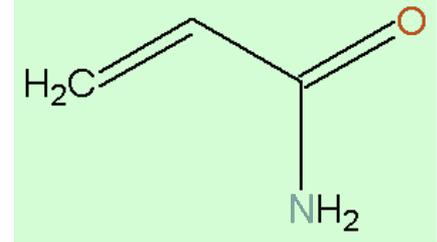
ACS, 2002

ACRYLAMIDE



- Cuisson au four ou en friture: formation d'une croûte croquante sur des produits à base de:
 - Pommes de terre (frites, chips,...)
 - Pâte à pain (pain –croûte, céréales du petit déjeuner)
 - Viande de bœuf, poulet rôti
 - Présente aussi dans le café? Cola?
- Quantité formée augmente avec la t° (> 120°C)
 - > bouillir la nourriture pour éviter la formation d'acrylamide !

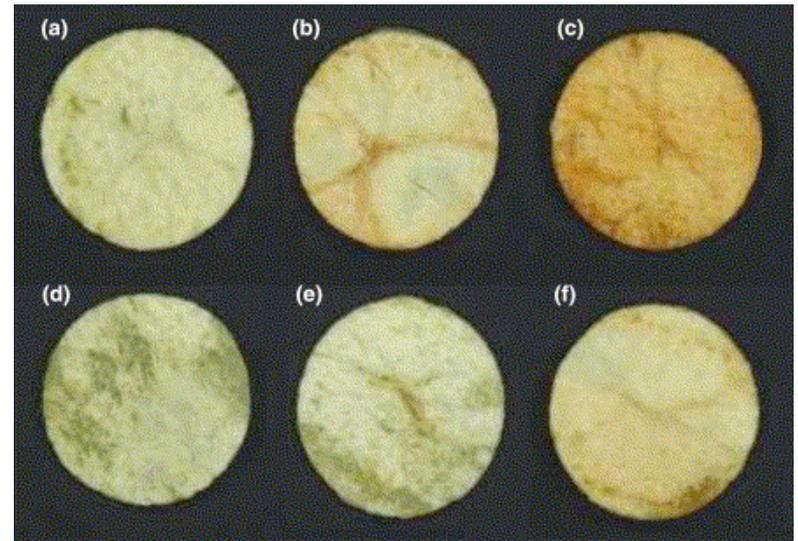
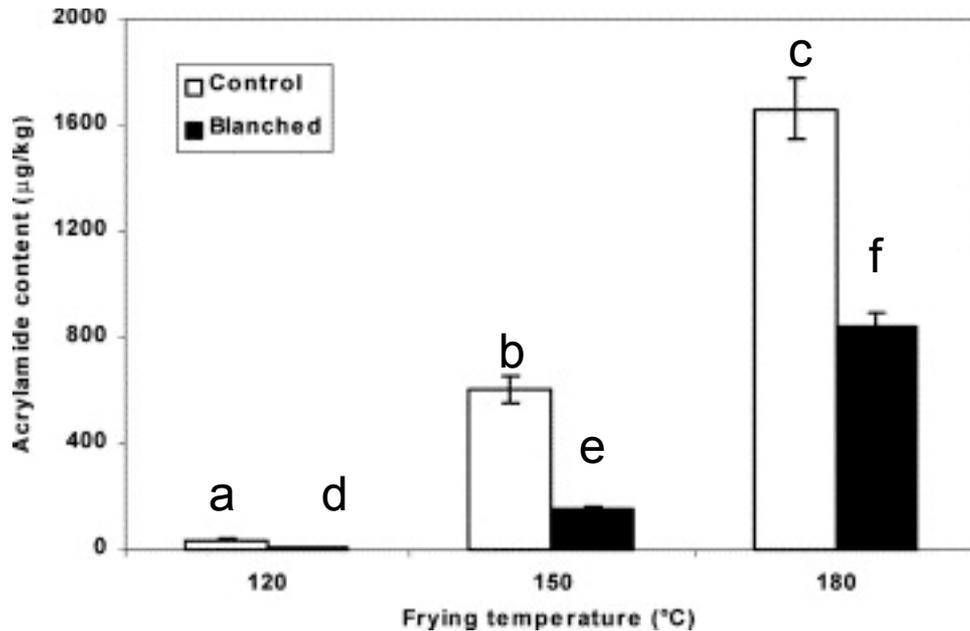
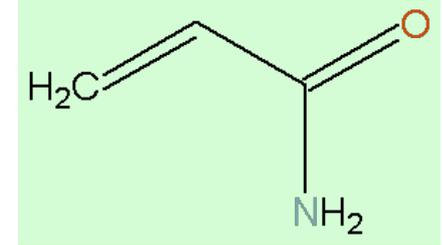
ACRYLAMIDE



http://ec.europa.eu/research/research-for-europe/agriculture-heattox_fr.html



ACRYLAMIDE



Pedreschi et al, Food Research International, 38, 1-9

Conc en acrylamide ↗ avec la température

ACRYLAMIDE

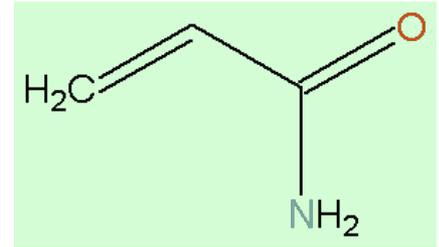
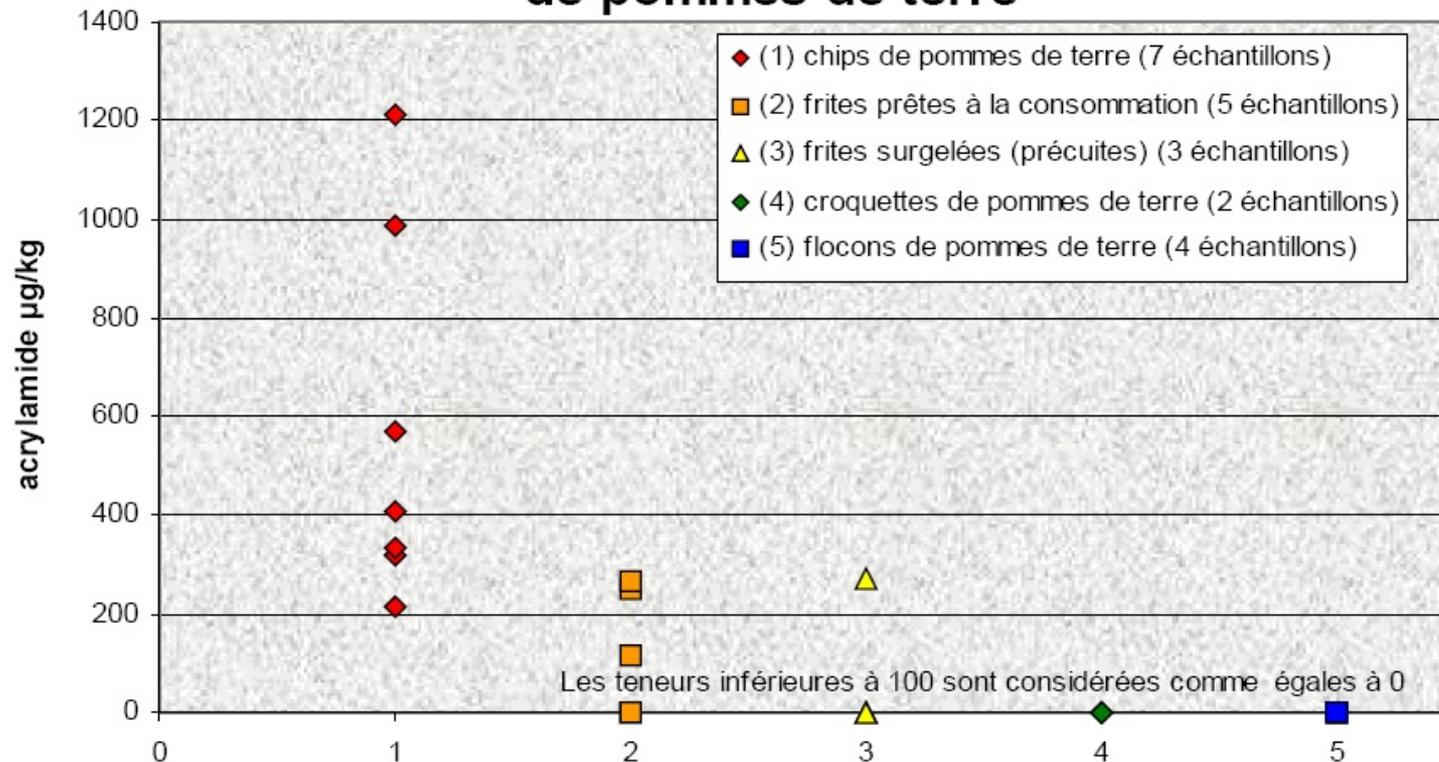


Figure 1: Acrylamide dans les produits à base de pommes de terre



AFSCA, 2002

ACRYLAMIDE

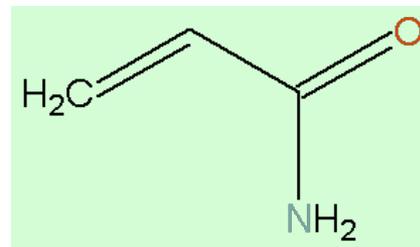
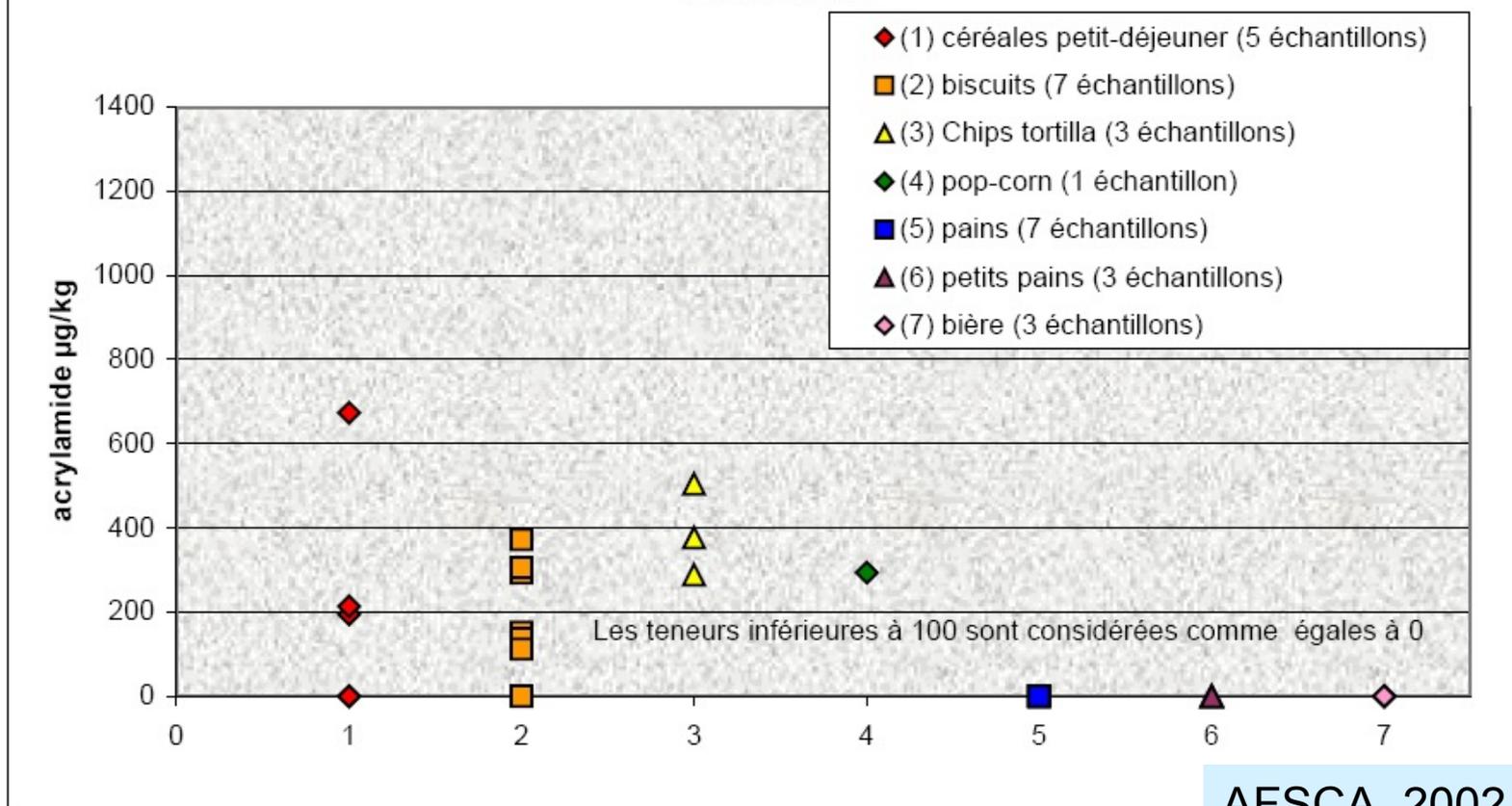
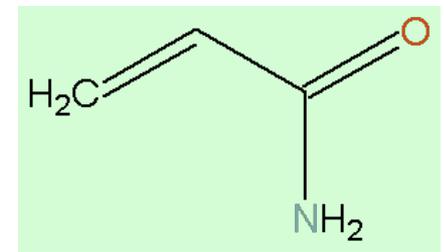


Figure 2: Acrylamide dans les produits à base de céréales



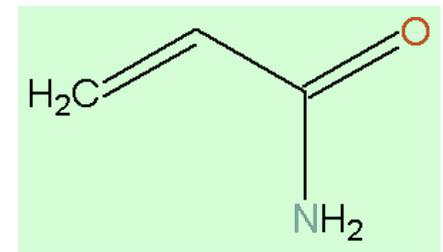
AFSCA, 2002

ACRYLAMIDE



- Evaluation du risque pour la santé humaine :
 - Disposer d'une dose toxicologique de référence (dose ingérée « sans danger » pour l'homme)
 - Mesurer l'exposition humaine via l'alimentation (niveaux de contamination et habitudes alimentaires)
 - Comparer l'exposition humaine à la dose toxicologique de référence

ACRYLAMIDE

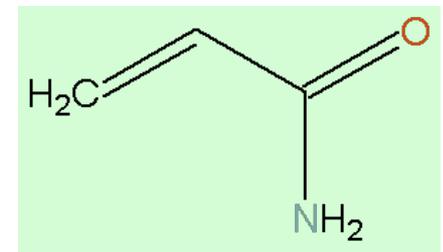


Dose toxicologique de référence :

- ACRYLAMIDE = génotoxique et cancérogène probable → pas de DJA (Dose journalière acceptable)
- Exposition doit être « ALARA » :
As **L**ow **A**s **R**easonably **A**chievable

Calcul d'une **MOE** (**M**argin **o**f **E**xposure) : marge d'exposition par rapport à la plus faible dose induisant un effet chez un animal de laboratoire

ACRYLAMIDE

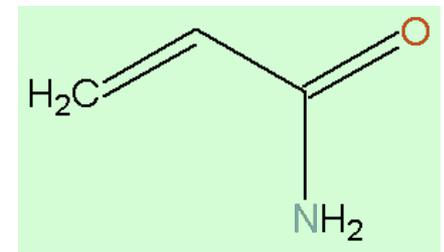


- Exposition humaine (au niveau international)

Aliment	Contribution à l'exposition
Frites	16 – 30 %
Chips	6 – 46 %
café	13 – 39 %
Pâtisseries et biscuits sucrés	10 – 20 %
Pains, petits pains, toasts	10 – 30 %
Autres aliments	< 10 %

Données citées dans Avis SciCom AFSCA 25-2008 et 09-2010

ACRYLAMIDE



- Exposition humaine moyenne, en Belgique :

Adultes :

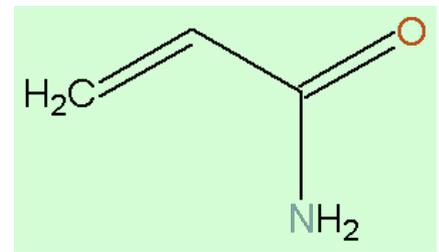
0,35 µg acrylamide / Kg poids corporel / jour

Enfants en bas âge :

1,02 µg acrylamide / Kg poids corporel / jour

Avis AFSCA 25-2008 et 09-2010

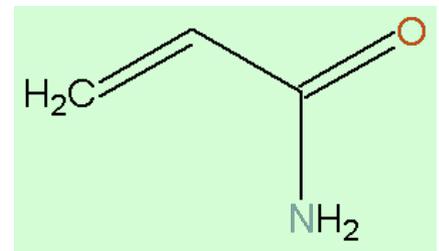
ACRYLAMIDE



Evaluation du risque (Avis SciCom AFSCA 25-2008) :

- La marge d'exposition (MOE) varie de 50 à 1600
- On considère que la situation est sans risque (pas d'augmentation de risque de cancer) quand la MOE est supérieure à 10 000 !
- Mais lien entre acrylamide et cancer pas clairement démontré dans la littérature scientifique (Avis SciCom AFSCA 09-2010)

ACRYLAMIDE



- Mesures de prévention (mitigation)

Tableau 4. Scénarios visant à réduire la teneur en AA de plusieurs aliments.

Avis 25-2008

Matrice	Mesure de mitigation	réduction de [AA]	Réf.
Produits de pommes de terre			
Produits de pommes de terre frits (chips, frites, croquettes)	Frire à 175°C au lieu de 185°C	35%	1
Frites - chips	B Blanchir (70°C / 10-15 min)	65% - 96%	12
Chips	Faire macérer au préalable les rondelles de pommes de terre dans de l'acide acétique	40-60%	7
		80%	11
Café			
Café	Conservation (+ sélection des variétés, torréfaction plus poussée)	30%	2, 8
Produits céréaliers			
Produits céréaliers – pâte épaisse et pâte liquide	asparaginase	60-90%	3
Biscuits	Baisse de la température de cuisson, réduction des [sucres réducteurs] (sucrose au lieu de glucose et fructose)	< 150 µg AA/kg	5
	bicarbonate de sodium au lieu de carbonate d'ammonium comme poudre à lever	70%	10
	Sucrose au lieu de sirop de sucre	70%	10
Pain	Prolongation de la fermentation de la pâte	77-87%	6
		50%	9
	Glycine (dose élevée)	80%	9

ACRYLAMIDE

- Mesures de prévention : exemple allemand

Avis 25-2008

Tableau 6. Quelques valeurs signal allemandes ($\mu\text{g}/\text{kg}$) et comparaison avec les données belges

Matrice	Valeurs signal allemandes ($\mu\text{g AA}/\text{kg produit}$)				Groupe d'aliments	Données belges	
	I ^a 17/09/02	III 26/11/03	V 21/10/05	VII 23/01/08		% échantillons ^c	# / tot # ^d
Pâtisserie fine	800	575	300	260	/	/	
Céréales de petit déjeuner	260	200	180	80	Céréales de petit déjeuner	62%	44/71
Chips	1000 (1000) ^b	1000 (1470)	1000 (1000)	1000 (1000)	Chips	11,5%	42/364
Knäckebröd	610	610 (1260)	590	496 (661)	Biscottes	0,0%	0/31
Frites, préparées	770	570	530	530 (589)	Frites	12,7%	150/1178
Galette de pommes de terre ("Kartoffelpuffer")	1000	1000 (1080)	1000 (2520)	872	/	/	/
Pain d'épices	1000	1000 (1460)	1000 (1270)	1000 (1262)	Pain d'épices	21,3%	10/47
Spéculoos	1000	710 (760)	560 (706)	416 (563)	Spéculoos	30,6%	11/36
Biscuits pour enfants	n.d.	360	245	197 (247)	/	/	/
Cake et biscuits pour diabétiques	n.d.	1000 (1740)	545	545 (738)	Biscuits	13,8%	130/944
Café, torréfié	370	370 (520)	370 (537)	277 (310)	/	/	/
Extrait de café	n.d.	1000 (1110)	1000 (1030)	937	Café	1,8%	5/276
Succédané de café	n.d.	1000 (2080)	1000 (2341)	801 (1370)	Succédané de café	100%	29/29

^c: pourcentage du nombre d'échantillons pour lesquels la teneur en AA est supérieure à la valeur signal allemande de 2008

^d: nombre d'échantillons > valeur signal 2008 / nombre total d'échantillons

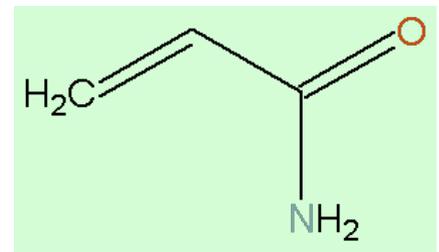


The CIAA Acrylamide "Toolbox"

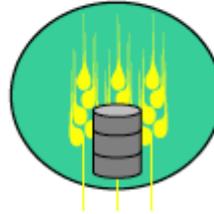
Confédération européenne des agro-industries



ACRYLAMIDE



- Mesures de prévention :



- Agronomical

- Sugars
- Asparagine

Tool box de la
CIAA (Confederation
of the Food and Drink
Industries in the EU)



- Recipe

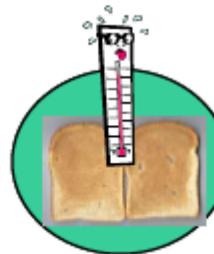
- Raising agents
- Other minor ingredients, e.g. glycine and divalent cations
- pH
- Dilution
- Rework

Identification de 14
paramètres critiques



- Processing

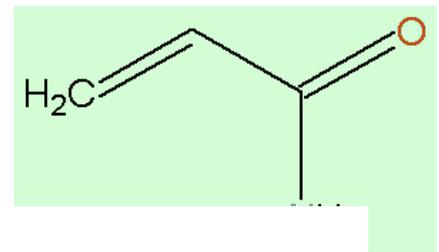
- Fermentation
- Thermal input and moisture control
- Pre-treatment (e.g. washing, blanching, divalent cations),
- Asparaginase



- Final Preparation

- Color endpoint
- Texture/flavour
- Consumer guidance

ACRYLAMIDE



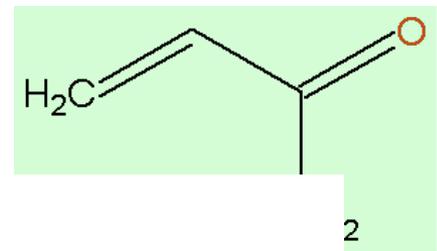
Category	Toolbox Compartment			
	Agronomical	Recipe	Processing	Final Prep.
Potato Products	● Sugar	◐	◐ Thermal input Pre-treatment	● Color endpoint
Bread/Biscuits/ Bakery wares	● Asparagine	◐ NH ₄ HCO ₃	◐ Fermentation Moisture	◐ Color endpoint
Breakfast cereals	● Asparagine	◐	◐	◐
Coffee	◐	◐	◐ Roasting conditions	◐ Storage

◐: Low or no impact ●: High impact

CIAA, 2006



ACRYLAMIDE



• CONCLUSIONS



Home cooking

National authorities should highlight the following:

Potatoes low in sugar

- Low sugar potato varieties
- Maintenance of suitable storage temperature during the supply chain
- Low sugar levels in prefabricated potato products for domestic frying.

Best frying temperature

- Frying temperature in the range 145 to 170°C for deep frying potatoes.
- Clear and accurate cooking instruction on the package of pre-fried products.
- Clear and accurate instruction for fryers for domestic use.

Golden, not brown!

- French fries and roast potatoes cooked to a golden-yellow rather than golden-brown colour.
- Bread toasted to the lightest colour acceptable.

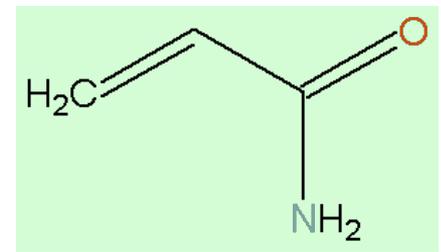
Consumption

Balance the diet as proposed in national dietary recommendations and integrate acrylamide considerations into the “normal” dietary recommendations.



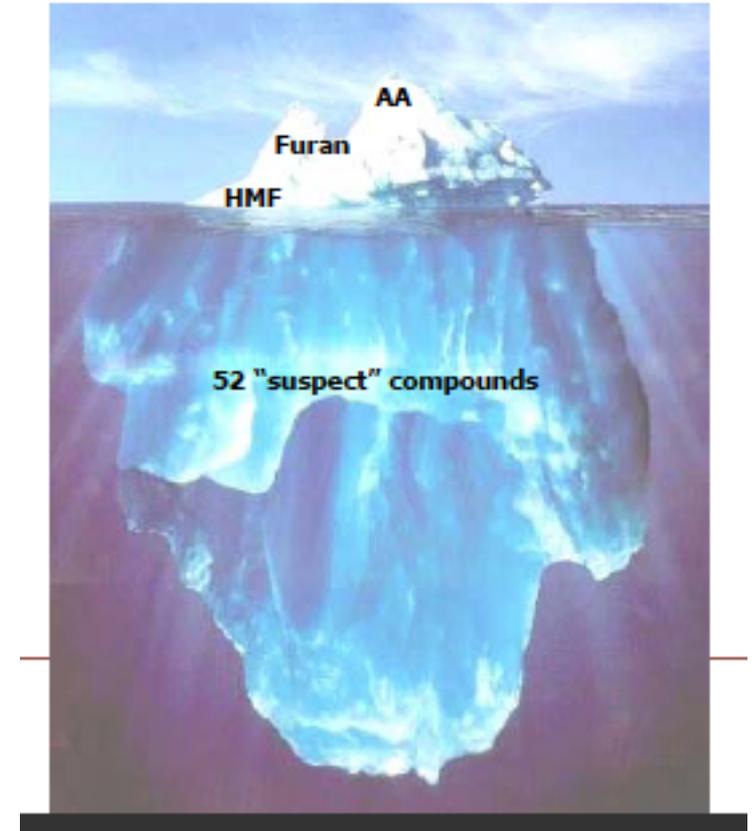
!! Alimentation équilibrée !!

ACRYLAMIDE



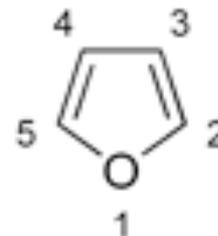
CONCLUSIONS

- Comité scientifique de l'AFSCA a classé l'acrylamide (avec le furane notamment), dans les premières priorités (avis 09-2010) sur les risques cancérogènes ou génotoxiques dans les denrées alimentaires



The HEATOX project

FURANE

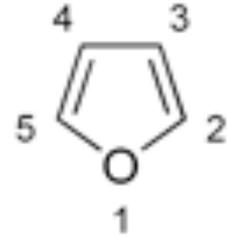


Synonymes : furfurane, oxole, tetrole, divinylene oxide, oxacyclopentadiene, 1,4-epoxy-1,3-butadiene

- Petite molécule cyclique aromatique
 - Formule brute : C_4H_4O
 - **point ébullition : 31.5 °C (très volatile !)**
 - Masse molaire : 68.04 g/mole
 - insoluble dans l'eau
 - soluble dans des solvants organiques tels que l'alcool, l'éther, l'acétone et le benzène
-
- Utilisé en chimie industrielle (précurseur de solvants, de produits utilisés en photographie, etc)



FURANE

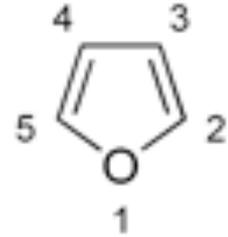


Métabolisme et toxicité

- Aisément absorbé via le poumon ou l'intestin (et la peau)
- Métabolisation importante au niveau du foie : CYP2E1
- Métabolite majeur : dialdéhyde réactif, le *cis-2-butene-1,4-dial* (Chen et al, 1995)

Cancérogène possible pour l'homme (groupe IARC: 2B)
(IARC ou CIRC, 1995)

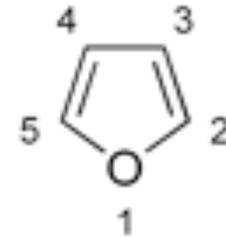
FURANE



Dans les denrées alimentaires

- Précurseurs : vitamine C
acides aminés libres
hydrates de carbone (Maillard)
acides gras polyinsaturés
- Sources : produits chauffés dans des récipients hermétiques (le furane est très volatile!)
- Préoccupation récente : FDA 2004

FURANE



- Furane dans les denrées alimentaires

Furan can be generated in foods undergoing heat treatment from...

Nestlé
Good Food, Good Life

Current subject of our research

PUFAs

- The highest potential
- High contents in foods

Ascorbic acid (vitamin C)

Other precursors ?

Carotenoids

Sugars and amino acids (independently or in Maillard reaction)

The down side of some health beneficial molecules !

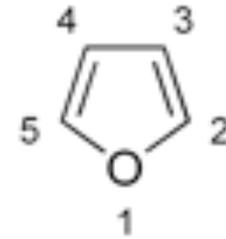
Perez Locas & Yaylayan, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 6830, 2004
Limacher et al., *Food Add. Cont.*, Supplement 1, 24(S1), 122, 2007

2/25 Progress in The Furan project / Meeting in Liège, 29.11.2007

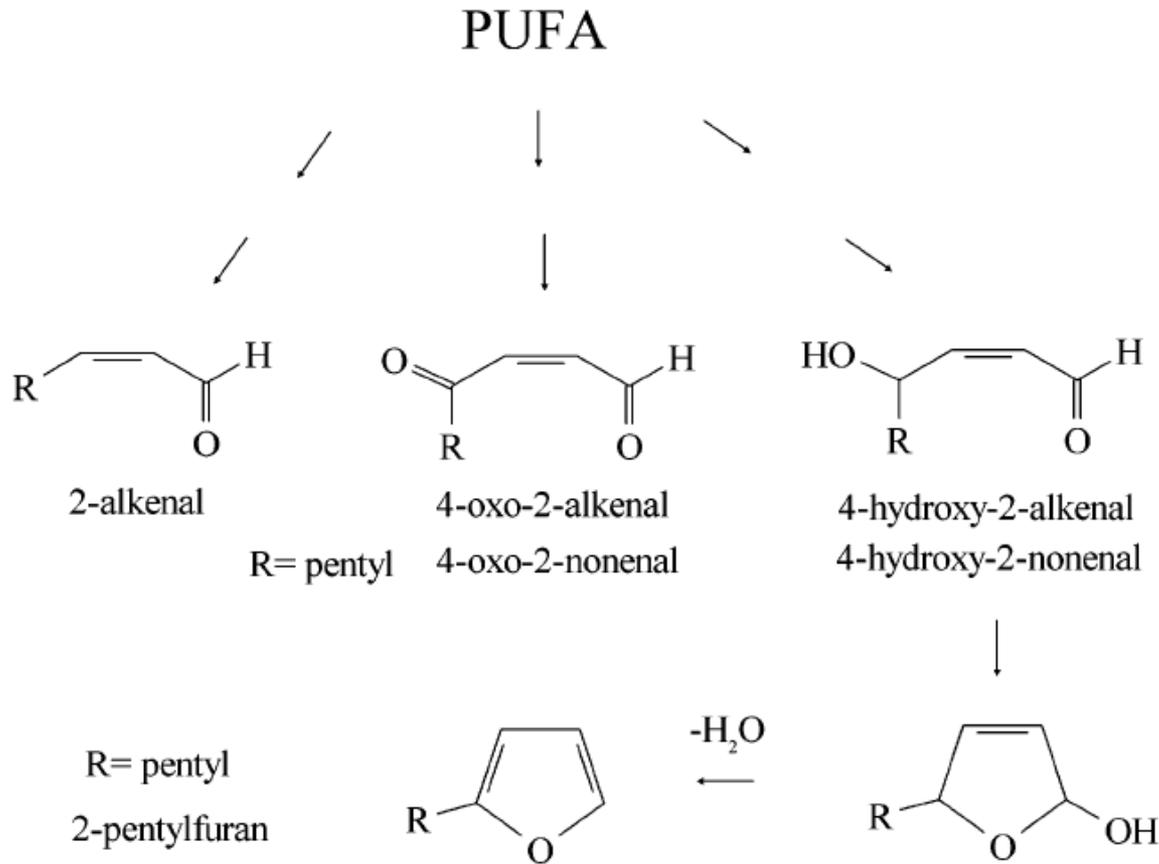
Nestlé Research Center



FURANE

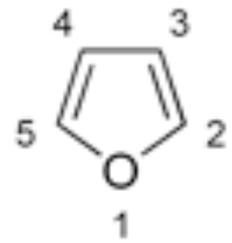


- Furane dans les denrées alimentaires

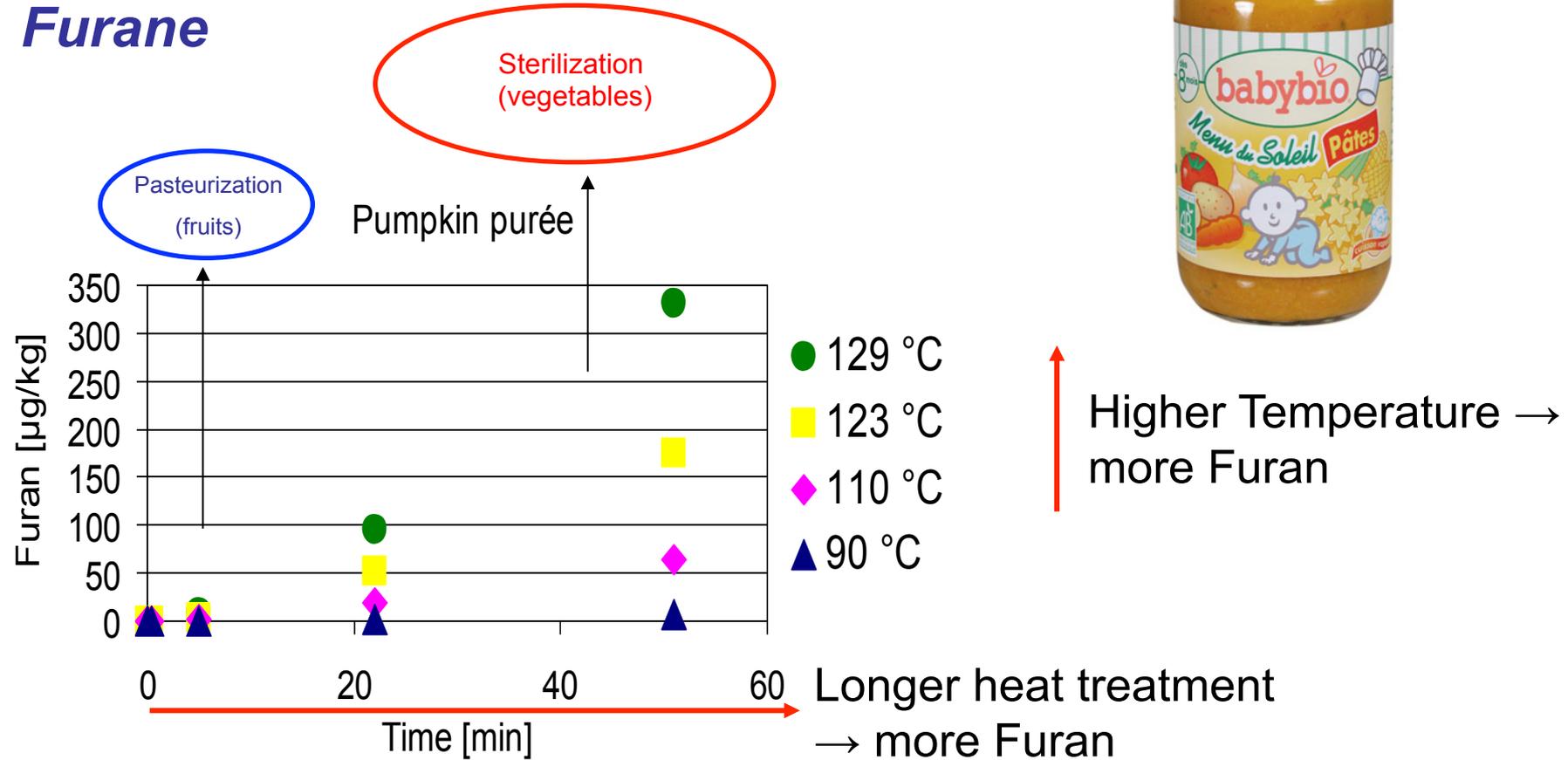


Perez et Yaylayan, 2004

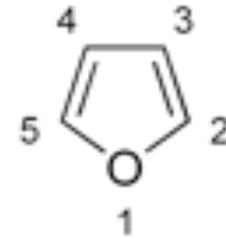
FURANE



Furane



FURANE



Furane



~ 40 µg/kg



~ 11 µg/kg



~ 39 µg/kg



~ 125 µg/kg



~ 69 µg/kg



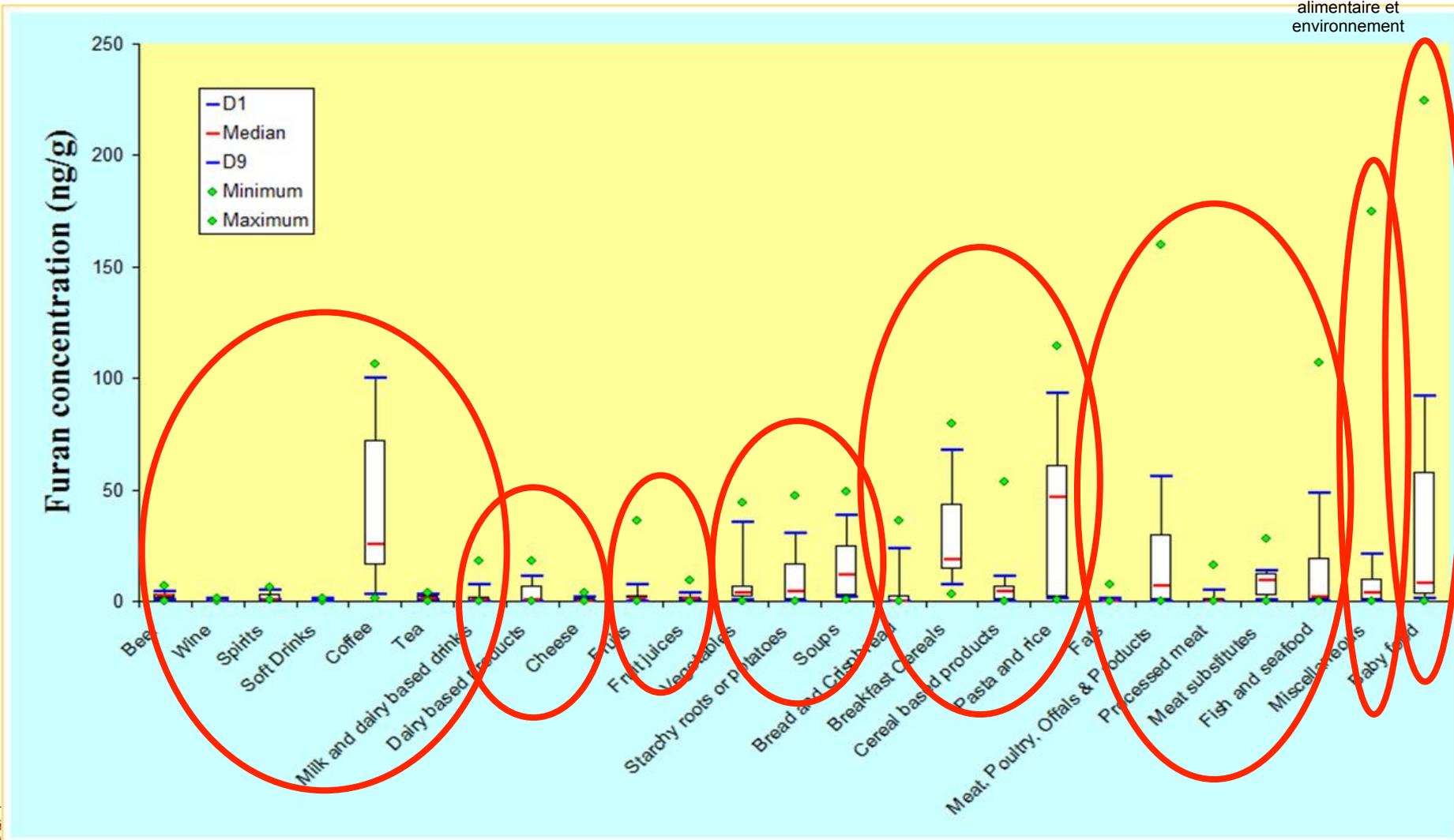
~ 15 µg/kg

- U.S. Food and Drug Administration (May 7, 2004; updated June 7, **2004**) (<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/furandat.html>)
- Reinhard et al., *Mitt. Lebensmit. Hyg.* **2004**, 95, 532-535.

Furane : estimation de l'exposition



SPF Santé Publique,
Sécurité de la Chaîne
alimentaire et
environnement



Projet FURA – ULg Ugent – A. Adams, N. De Kimpe, B. De Meulenaer - E. De Pauw, G. Eppe, G. Maghuin-Rogister, A. Owczarek, C. Saegerman, G. Scholl, ML Scippo





Furane : estimation de l'exposition

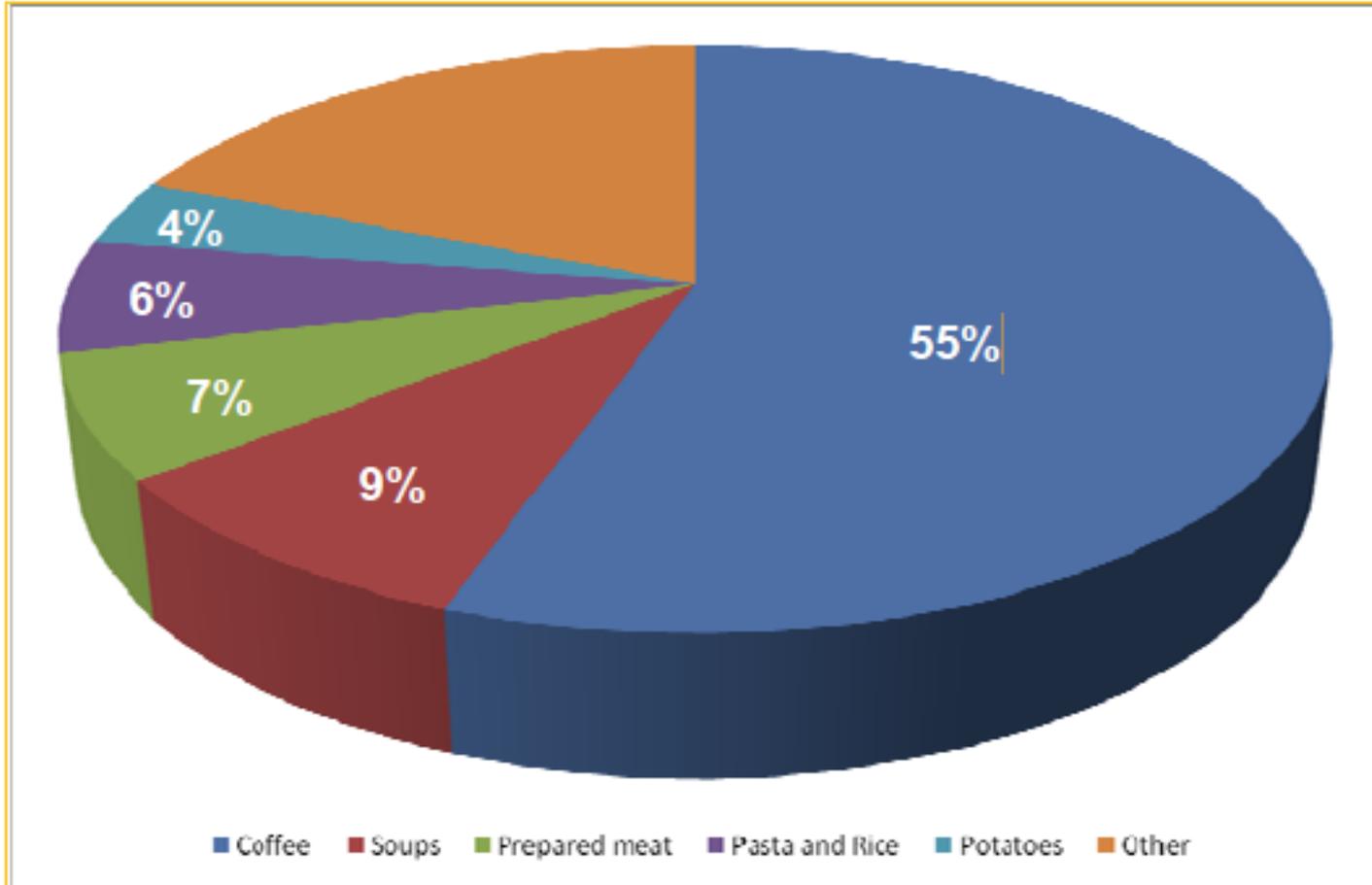
- Groupes “à risque “:

- Café
- Pâtes et riz
- Céréales pour petit dej
- Plats préparés
- Soupe préparée
- **Baby food**

- **Aliments rotis**
- **Longue durée de cuisson**
- **Contenant des sauces**



Furane : estimation de l'exposition

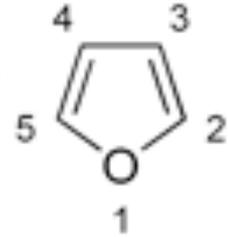




Furane : estimation de l'exposition

- Café contribue le plus à l'ingestion : EDI ("Estimated Daily Intake")
- Avec **1 tasse de café de plus / jour** :
 - EDI ↗ de 22 %
→ **536** ng furane / Kg p.c. / jour
- Avec **1 tasse de café de moins / jour** :
 - EDI ↘ de 22 %
→ **344** ng furane / Kg p.c. / jour

Furane : évaluation du risque



Evaluation du risque : 2 approches

1. Valeur toxicologique de référence (pour l'homme) (US-EPA)

- RfD (Reference Dose for Chronic Oral Exposure) :
1 μg furane / Kg p.c. /jour

2. MOE

Dose de reference chez l'animal (BMDL₁₀^{*}) : 0,96 mg/ Kg p.c. /jour

* Benchmark dose lower confidence limit (limite inférieure de l'intervalle de confiance à 90%)



Furane : évaluation du risque

- Dose toxicologique de référence
 - US-EPA: *Integrated Risk Information System (IRIS)*
 - $RfD_{\text{chronic-oral}}$: **$1 \mu\text{g} * (\text{kg b.w.} * \text{day})^{-1}$**
- “ population générale ”
- Poids moyen : **60 kg**
- Ingestion moyenne de furane $\approx \frac{1}{2}$ de $RfD_{\text{chronic-oral}}$
- Consommateurs extrêmes : $2 \times RfD_{\text{chronic-oral}}$

Furane : estimation de l'exposition

MOE (Avis SciCom AFSCA 09-2010)

- MOE entre 760 et 1900
- Trop faible (<<<< 10 000)
- →→ classement comme première priorité (↙ formation)



Furane : mécanisme de formation

Complexe ! (≠ acrylamide !)

Précurseurs possibles :

- **Vit C** : formation du furane dépend des conditions de transformation (influence du pH, du volume de tête dans le récipient, de la présence d'amidon)
- **PUFA** : doivent être très oxydés pour générer une quantité de furane significative

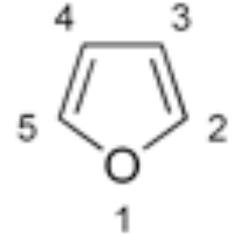
Voir résultats de l'équipe de l'Ugent (Prof. De Kimpe et De Meuleaner :

Owczarek et al, Food Chemistry 121 (2010) 1163–1170

Owczarek et al, Journal of Agricultural and Food Chemistry,
2010

Projet FURA – ULg Ugent – A. Adams, N. De Kimpe, B. De Meulenaer - E. De Pauw, G. Eppe, G. Maghuin-Rogister, A. Owczarek, C. Saegerman, G. Scholl, ML Scippo

Furane : projet européen

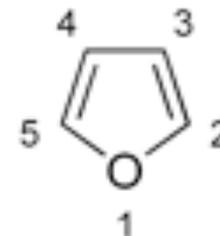


- Projet FURAN-RA



http://www.furan-ra.toxi.uni-wuerzburg.de/furan_ra_2007_public_area/

Furane : projet européen

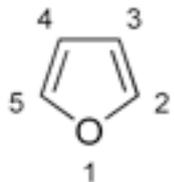


■ Projet FURAN-RA

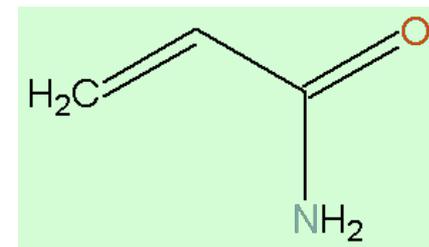
Summary of project results

Due to genotoxicity and DNA-binding of furan established in the project, the current risk assessment for furan requires application of a linear dose response relationship. Exposures to furan in adults are estimated to be less than 0.5 µg/kg bw/day, data from this project also support a similar intake of furan in children. Due to the high incidence of tumors induced by furan in rats even at the lowest applied dose, a linear extrapolation of the animal data to calculate possible human tumor risks is uncertain. When using a margin-of-exposure assessment, MoEs to a dose inducing a significant tumor incidence are calculated as only 1000 to 2000. The low MoEs warrant further reductions in furan-exposures.

http://www.furan-ra.toxi.uni-wuerzburg.de/uploads/media/Final_Report.pdf



Furane et acrylamide



Pour en savoir plus : voir site EFSA

◆ RESULTS ON **ACRYLAMIDE** LEVELS IN FOOD FROM MONITORING, YEAR 2008

EFSA Journal 2010; 8(5):1599

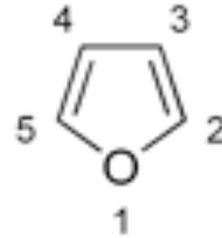
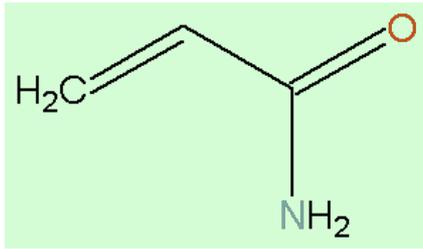
EFSA, 2011. Results on acrylamide levels in food from monitoring years 2007-2009 and exposure assessment. Scientific report. EFSA Journal 2011;9(4):2133.

Contributeurs majeurs à l'exposition : frites, café, pain

◆ UPDATE OF RESULTS ON THE MONITORING OF **FURAN** LEVELS IN FOOD

EFSA Journal 2010; 8(7):1702

Suggestion : Réaliser un monitoring du furane dans les aliments prêts à être consommés (après réchauffement ou cuisson ou ...)



Merci pour votre attention

