

Penentuan kandungan akrilamid dalam kerepek ubi dan pisang dalam pasaran tempatan dan korelasinya dengan pembentukan warna

(Determination of acrylamide content in tapioca and banana chips from local market and its correlation with colour development)

Noor Fadilah Mohd Bakri, Norra Ismail dan Mohd Suhaimi Alias

Pengenalan

Akrilamid telah digunakan secara meluas sejak 1950-an dalam bidang perindustrian. Proses pempolimeran bahan ini dengan kehadiran pemangkin membentuk bahan kimia yang dikenali sebagai *polyacrylamide*. Kedua-dua bahan ini banyak diaplikasikan dalam industri pembuatan kertas dan plastik, digunakan dalam rawatan air kumbahan dan juga agen kesuburan tanah. Pada tahun 1991, Kesatuan Eropah melalui Jawatankuasa Saintifik berkaitan Makanan Eropah (*European Commission Scientific Committee on Food*) telah membuat penilaian ke atas akrilamid dan membuat kesimpulan bahawa bahan ini adalah bersifat karsinogenik (cenderung menyebabkan berlakunya kanser). Jawatankuasa ini merumuskan aras akrilamid di dalam makanan perlu serendah yang mungkin atau dalam istilah saintifik *as low as reasonably achievable* (ALARA). Kajian yang dijalankan terhadap tikus makmal menunjukkan akrilamid boleh menyebabkan kanser. Kajian yang dijalankan dalam kalangan manusia masih tidak dapat membuktikan perkaitan kukuh antara bahan kimia ini dengan mana-mana kanser yang khusus. Sementara lebih banyak kajian diperlukan, saintis percaya ia berpotensi memberi impak negatif kepada kesihatan manusia. Agensi Antarabangsa untuk Kajian Kanser atau *The International Agency for Research on Cancer* (IARC) telah mengklasifikasikan akrilamid sebagai “bahan berpotensi menyebabkan kanser”.

Penemuan akrilamid dalam makanan ditemui oleh penyelidik Swedish pada April 2002. Penemuan ini menjadi isu hangat dalam keselamatan makanan, apabila ia ditemui dalam makanan goreng dan dibakar terutamanya dalam produk ubi kentang goreng atau *french fries* pada aras 30 – 2,300 µg/kg. Sejak penemuan ini, pelbagai kajian telah dijalankan oleh saintis seluruh dunia untuk menilai aras akrilamid dalam pelbagai jenis makanan. Pentadbiran Ubat dan Makanan [*Food Drug Administration* (FDA)] menggariskan makanan yang tinggi akrilamid ialah kerepek kentang, kentang goreng, bijirin sarapan, roti, biskut dan kopi. Penilaian aras akrilamid dalam produk makanan tempatan, pertama kali dijalankan oleh Kementerian Kesihatan Malaysia pada 2002 dengan kolaborasi Universiti Sains Malaysia ke atas 147 jenis makanan (goreng, bakar dan yang dikukus). Aras akrilamid tertinggi dikesan dalam kerepek ubi iaitu pada aras

478 µg/kg. Kajian terkini yang dijalankan oleh Universiti Putra Malaysia (UPM) pada produk snek berasaskan pisang pada 2010 mendapati aras akrilamid ialah 29 – 3,584 µg/kg, manakala kajian analisis risiko kesihatan sebatian akrilamid dalam pengambilan makanan bergoreng dalam kalangan pelajar Kolej Syed Tun Nasir, Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) pada tahun 2018 melaporkan aras akrilamid paling tinggi adalah dalam kerepek keledak pada aras 5,950 µg/kg, diikuti ayam goreng bersalut tepung pada aras 2,150 µg/kg dan kentang goreng pada aras 1,720 µg/kg.

Akrilamid yang terhasil dalam makanan adalah disebabkan oleh pemanasan makanan tinggi karbohidrat seperti ubi kentang goreng pada suhu melebihi 120 °C. Tindak balas Maillard antara dua prekursor utama iaitu gula penurun (glukosa, sukrosa dan fruktosa) dan asid amino, merupakan penyebab penghasilan sebatian ini. Tindak balas ini adalah sejenis proses pemerangan tidak berenzim yang biasanya berlaku dalam masa yang singkat antara suhu 140 – 165 °C. Kumpulan karbonil dalam gula bertindak balas dengan kumpulan amina nukleofil daripada asid amino membentuk campuran kompleks molekul berciri lemah yang bertanggungjawab untuk aroma dan rasa makanan yang pelbagai. Jenis asid amino menentukan rasa yang dihasilkan. Tindak balas ini juga memberi kesan kepada ciri-ciri organoleptik makanan iaitu warna, rasa dan bau. Penghasilan sebatian akrilamid turut dilaporkan bergantung kepada kuantiti dan jenis gula penurun dan asid amino bahan mentah. Sebatian perantaraan yang terhasil sewaktu tindak balas Maillard ini akan bertindak balas dengan asid amino yang lain menghasilkan produk berwarna (melanodin) dan memberi rasa. Berdasarkan fakta tersebut, pembentukan akrilamid di dalam sampel sangat bergantung kepada asid amino bebas dan komposisi gula penurun bahan mentah dan faktor parameter pemprosesan seperti suhu dan masa yang menjadi penggalak tindak balas Maillard.

Warna produk merupakan antara kriteria organoleptik yang penting bagi pengguna dalam pemilihan produk. Pada awal kajian berkaitan tindak balas Maillard, terdapat laporan yang menyatakan bahawa kehadiran gula penurun yang berlebihan akan menggalakkan pembentukan warna keperangan produk perantara tindak balas ini. Berdasarkan kajian mengenai penggunaan skala warna dengan kehadiran sebatian tertentu dalam tindak balas Maillard, parameter warna didapati berpotensi menjadi petunjuk awal kehadiran sebatian kimia yang membahayakan kesihatan seperti akrilamid dan *polycyclic aromatic hydrocarbon* (PAH). Warna pada produk makanan diukur pada unit $L^*a^*b^*$ yang merupakan piawaian antarabangsa yang ditetapkan oleh *Commision International d'Eclairge* (CIE) pada 1976. L^* merujuk kepada pencahayaan atau komponen kecerahan, dalam julat 0 – 100 (hitam kepada putih), parameter a^* (daripada hijau ke merah) dan parameter b^* (daripada biru ke kuning). Parameter a^* dan b^* adalah komponen kroma yang berada dalam julat -120

hingga 120. Nilai $L^*a^*b^*$, memberi persepsi bahawa warna adalah seragam daripada penglihatan mata manusia.

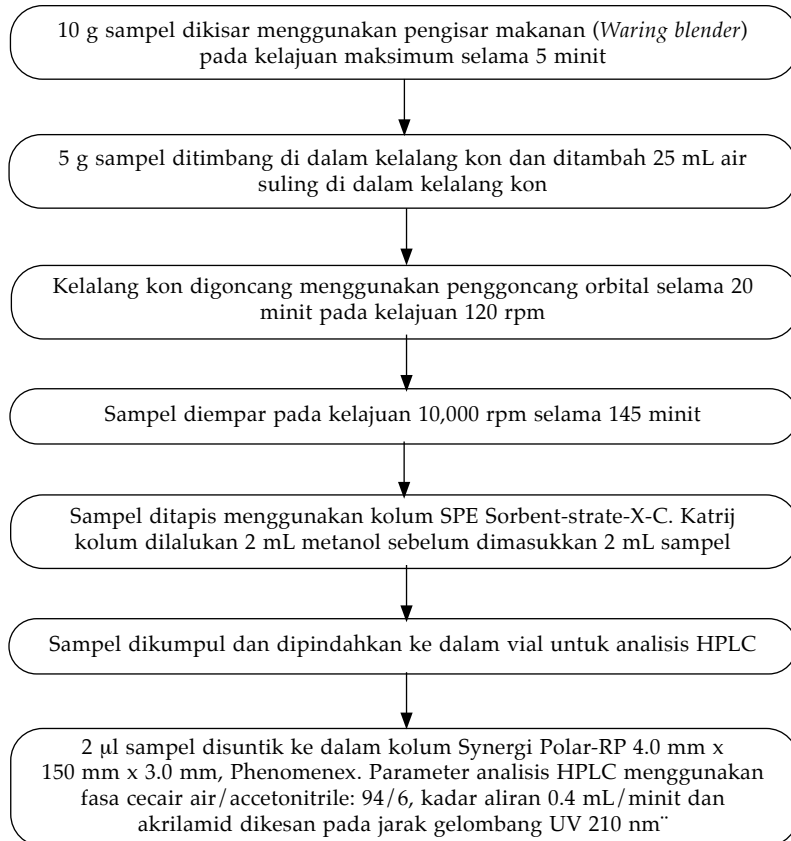
Kajian ini dijalankan untuk menilai aras kandungan akrilamid dalam kerepek ubi kayu dan pisang yang dihasilkan oleh usahawan yang terlibat dengan Program Usahawan Bimbingan MARDI dan korelasinya dengan pembentukan warna.

Penentuan kandungan akrilamid dalam sampel kerepek ubi dan pisang

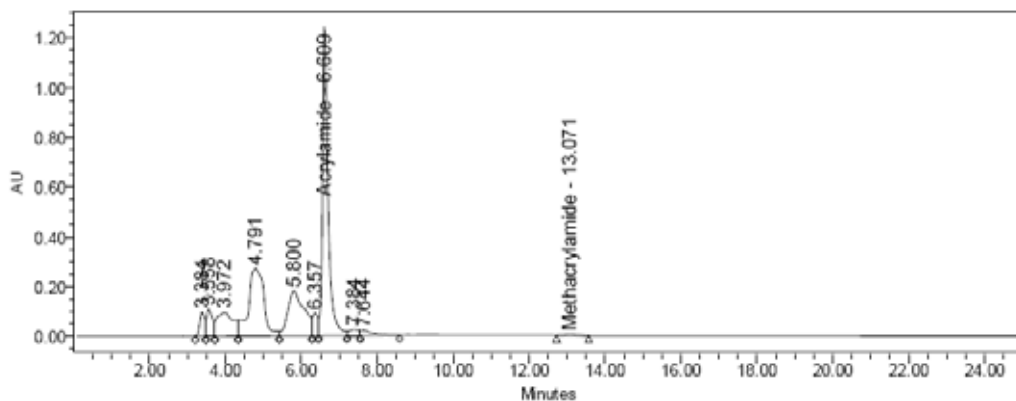
Sampel kerepek ubi dan pisang diambil daripada usahawan snek makanan tradisional yang terlibat dengan Program Usahawan Bimbingan MARDI di mana lokasi kilang pengeluaran kerepek ini adalah di sekitar negeri Selangor dan Johor. Aras akrilamid dalam sampel tersebut ditentukan menggunakan kaedah Kromatografi Cecair Berprestasi Tinggi [*High Performance Liquid Chromatography* (HPLC)]. Penentuan secara kualitatif dan kuantitatif aras akrilamid menggunakan teknik HPLC ditentukan berdasarkan keluasan puncak akrilamid yang dibandingkan dengan akrilamid piawai dan lengkung kalibrasi piawai yang disediakan dalam pelbagai kepekatan (50 – 1,000 mg/L).

Ekstrak akrilamid dalam sampel dilakukan ke atas 0.5 g sampel yang telah dikisar. Sampel ini ditambah 25 mL air suling dan kemudiannya direndam menggunakan penggoncang orbital selama 20 minit. Sampel seterusnya diempar menggunakan pengempar pada kelajuan 10,000 rpm selama 15 minit bagi proses menyahlemak. Sampel seterusnya diekstrak menggunakan kaedah ekstraksi fasa pepejal (*solid phase extraction*), menggunakan katrij *Strata-X-C SPE Column*, sebelum dianalisis menggunakan HPLC. Instrumen HPLC yang digunakan dalam kajian ini adalah daripada model *Waters 2996* dengan pengesan ultra lembayung susunan diod foto [*Ultraviolet Photo Diode Array*, (UV PDA)] 2996. Turus pemisah HPLC yang digunakan ialah *Synergi Polar-RP*, (4.0 mm x 150 mm x 3.0 mm). Sebatian akrilamid dipisahkan menggunakan pelarut air (94%) dan asetonitril (6%) dengan kadar aliran 0.4 mL/minit dan akrilamid ditentukan pada jarak gelombang 210 nm. Kaedah penentuan aras akrilamid diringkaskan seperti dalam *Carta alir 1*.

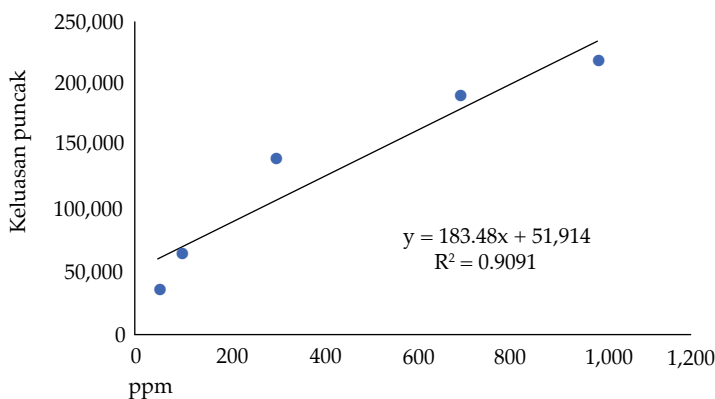
Rajah 1 menunjukkan kromatogram HPLC (akrilamid) dalam sampel yang dianalisis. Berdasarkan rajah ini, jelas menunjukkan akrilamid dapat diekstrak dengan baik menggunakan kaedah ini. Bagi penentuan secara kuantitatif, lengkung kalibrasi piawai dibangunkan daripada analisis larutan stok piawai akrilamid yang berkepekatan 50 – 1,000 mg/L (ppm). *Rajah 2* menunjukkan lengkung kalibrasi di mana nilai R^2 menghampiri nilai 1. Lengkung kalibrasi ini digunakan dalam menentukan aras sebenar akrilamid di dalam sampel kerepek ubi dan pisang yang dikaji. Aras akrilamid dalam sampel ditunjukkan seperti dalam *Jadual 1*. Sampel kerepek ubi C menunjukkan bacaan tertinggi iaitu 220 µg/kg, manakala kerepek pisang C direkodkan mempunyai aras akrilamid terendah iaitu 4.52 µg/kg.



Carta alir 1. Penyediaan sampel untuk penentuan aras kandungan akrilamid dalam sampel



Rajah 1. Kromatogram HPLC bagi pemisahan sebatian akrilamid dalam sampel kerepek



Rajah 2. Lengkuk kalibrasi akrilamid piawai terbaik (bacaan R^2 menghampiri 1.0)

Jadual 1. Kandungan akrilamid dalam sampel kajian

Bil.	Sampel	Akrilamid (mg/kg)
1	Ubi A	88.02
2	Ubi B	105.34
3	Ubi C	220.12
4	Ubi D	170.66
5	Ubi E	38.44
6	Ubi F	170.66
7	Pisang A	63.42
8	Pisang B	80.17

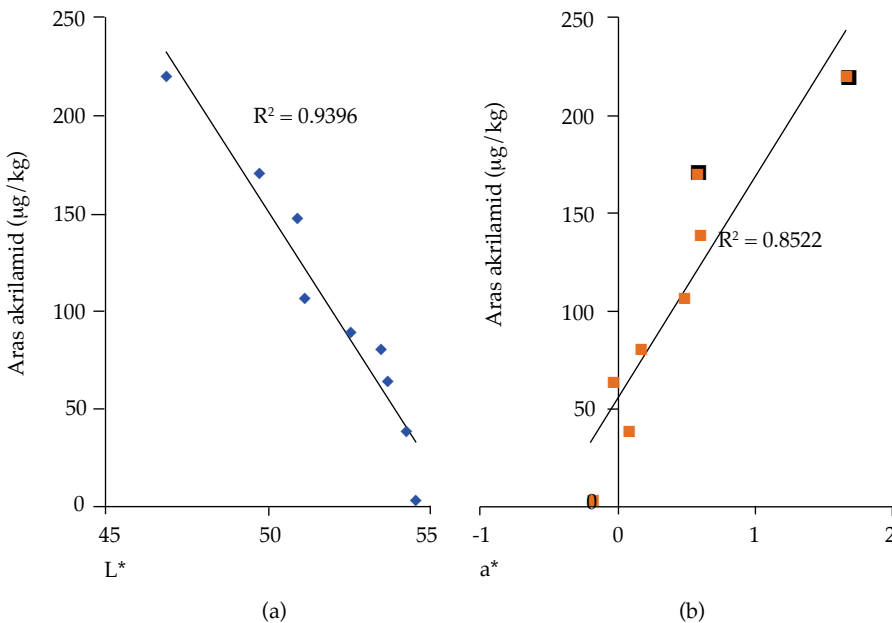
Bacaan ini menghampiri dapatan yang diperolehi daripada kajian yang dilakukan oleh Kementerian Kesihatan Malaysia. Sehingga hari ini, tiada aras maksimum yang ditetapkan untuk pengambilan akrilamid dalam makanan. Namun, Pertubuhan Kesihatan Sedunia atau *World Health Organisation* (WHO) menetapkan aras maksimum akrilamid dalam air minuman ialah $0.5 \mu\text{g/L}$. Kajian penilaian risiko keselamatan (*health risk assessment*) akrilamid yang dijalankan oleh UKM pada tahun 2018 dalam kalangan pelajar Kolej Tun Syed Nasir UKM mendapati pengambilan akrilamid untuk kategori makanan tertentu adalah $0.042 \mu\text{g/kg}$ sehari untuk kentang goreng dan $0.012 \mu\text{g/kg}$ sehari untuk pisang goreng. Nilai ini agak membimbangkan sekiranya tiada langkah proaktif diambil untuk mengurangkan aras akrilamid dalam produk makanan rakyat Malaysia.

Analisis penentuan warna sampel dan korelasinya dengan aras akrilamid

Penentuan warna sampel dilakukan menggunakan *Chromameter Minolta* model CR300 (New Jersey, USA) dalam mod $L^*a^*b^*$, yang memberi perspektif nilai seragam yang relatif dengan mata manusia. Disebabkan permukaan sampel yang tidak sekata, bacaan ke atas sampel dibaca setelah sampel dikisar. Sebanyak

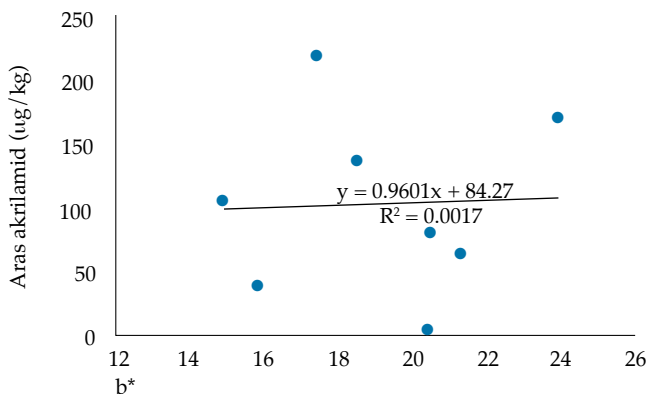
5 g sampel dikisar dan dipadatkan ke dalam bekas kaca bertutup. Prob optikal *Chromameter* diletakkan di tengah bekas untuk mendapatkan bacaan. Keputusan bacaan adalah daripada purata tiga bacaan.

Rajah 3(a) dan *(b)* menunjukkan nilai L^* dan a^* bagi sampel yang diuji. Daripada bacaan yang diperolehi, didapati nilai L^* dan a^* mempunyai korelasi yang baik dengan aras kandungan akrilamid di dalam sampel ($R^2 = 0.9936$ dan $R^2 = 0.8522$ bagi L^* dan a^*). Berdasarkan *Rajah 3(a)* dapatan kajian menunjukkan nilai L^* adalah semakin berkurangan dengan peningkatan aras akrilamid dalam sampel. Komponen kecerahan L^* yang berada dalam julat 0 – 100 menunjukkan sampel yang mempunyai nilai L^* tertinggi adalah sampel yang paling rendah bacaan akrilamidnya. *Rajah 3(b)* pula memaparkan hubungan kait bacaan komponen merah sampel berdasarkan nilai a^* dengan aras akrilamid sampel. Keputusan analisis menunjukkan nilai a^* yang berada dalam julat -120 hingga 120, meningkat sejajar dengan pertambahan aras akrilamid dalam sampel. Sampel yang mempunyai nilai a^* tertinggi juga mempunyai aras akrilamid tertinggi. Dapatan kajian ini menyokong penemuan saintifik lain yang menyatakan korelasi terbaik antara nilai a^* dan aras akrilamid yang menjadikan keamatan nilai merah iaitu a^* adalah ramalan terbaik aras akrilamid sesuatu produk. Kajian mengenai kesan parameter pemprosesan seperti suhu dan masa ke atas aras akrilamid dan nilai kroma a^* mendapati nilai kroma a^* akan semakin meninggi sehingga satu titik. Bergantung kepada suhu yang digunakan, ia boleh menurun atau kekal pada titik tersebut. Perubahan warna yang melibatkan kedua-dua komponen bacaan



Rajah 3. Lengkok korelasi aras akrilamid dalam sampel ($\mu\text{g/kg}$) dengan nilai L^* dan a^*

ini (L^* dan a^*) secara tidak langsung disebabkan oleh tindak balas Maillard yang memberi warna kepada produk akhir dan menghasilkan sebatian akrilamid. Hubung kait antara perubahan keamatan warna merah, a^* dengan aras akrilamid dalam produk seperti kopi, tepung dan kerepek kentang telah mula dibangunkan oleh saintis. Ia telah menjadi asas dalam pembangunan sistem penilaian imej berkomputer yang menjanjikan kaedah yang lebih pantas dan tepat dalam menilai aras akrilamid dalam produk makanan. Dapatan ini seterusnya dijadikan data rujukan bagi penyelidikan untuk pembangunan kit pengesanan akrilamid yang pantas dan mudah alih. Bagi bacaan nilai b^* pula, tidak terdapat korelasi yang baik antara nilai ini dan aras akrilamid dalam sampel (*Rajah 4*). Berdasarkan keputusan ini, para penyelidik telah membuat kesimpulan bahawa nilai keamatan b^* yang mewakili warna kuning-hijau tidak boleh dijadikan petunjuk aras akrilamid di dalam produk makanan.



*Rajah 4. Graf korelasi aras akrilamid dalam sampel ($\mu\text{g/kg}$) dengan nilai b^**

Kesimpulan

Kajian ini dijalankan untuk menentukan aras akrilamid dalam sampel kerepek ubi dan kerepek pisang serta korelasinya dengan warna sampel berdasarkan nilai kroma L^* , a^* dan b^* . Berdasarkan keputusan analisis, aras akrilamid dalam kerepek ubi dan pisang adalah dalam julat 4.52 – 220 $\mu\text{g/kg}$. Ini menunjukkan kehadiran sebatian akrilamid dalam kedua-dua sampel snek tersebut. Nilai yang diperolehi daripada kajian ini berada dalam julat dapatan kajian yang dijalankan oleh Kementerian Kesihatan Malaysia. Selain itu, dapatan kajian juga menunjukkan korelasi yang baik antara bacaan L^* dan a^* dengan aras akrilamid. Korelasi ini secara ringkas memberi gambaran bahawa nilai L^* dan a^* mempunyai hubung kait dengan aras akrilamid dan seterusnya boleh dijadikan petanda awal untuk menilai aras akrilamid dalam sampel kajian. Asas daripada penemuan ini boleh digunakan untuk membangunkan kaedah penentuan aras akrilamid yang pantas dan tepat dalam sampel. Namun begitu, kajian lanjut

yang menyeluruh diperlukan untuk memperkukuhkan penemuan dapatan ini dalam membangunkan sistem penilaian aras akrilamid dalam semua produk makanan yang terdapat di pasaran.

Bibliografi

- Dinaili, G., Jinap, S., Zaidul, S.I.M. dan Hanifah, N.L. (2010). Determination of acrylamide in banana based snacks by gas chromatography-mass spectrometry. *International Food Research Journal* 17: 433 – 439
- Franco, P., Pedro, M., Karl, K. dan Kit, G.(2005). Colour changes and acrylamide formation in fried potato slices. *Food Research International* 25: 1 – 9
- Franco, P., Karl, K. dan Kit, G. (2006). Acrylamide content and colour development in fried potato strips. *Food Research International* 39: 40 – 46
- Leong, S. H., Jamal, K., Laila, R. dan Noor Azia (2004). Acrylamide content in Local food in Penang.. Food Safety & Quality Division, Ministry of Health. *Food Contaminants Series* 4: 15 – 17
- Malgorzata, A.M., dan Henryk, H.J. (2006). Acrylamide formation in low-fat potato snacks and its correlation with colour development. *Food Additive Contaminants* 24(4): 337 – 342
- Nur Fatimah, M.N. dan Razinah, S. (2018). Health risk assessment of acrylamide in deep fried starchy foods among Students of Kolej Tun Syed Nasir, Universiti Kebangsaan Malaysia. *Jurnal Sains Kesihatan Malaysia* 16(2): 113 – 117
- Othman, F. dan Shamsinar, A.T. (2008). Risk assessment of acrylamide in Malaysian food. *Proceeding paper for National Food Technology Seminar*. Kuala Lumpur. m.s. 24
- Report of the Workshop on Acrylamide Formation in Food, Brussels. (2003). European Food Safety Authority (EFSA). m.s. 1 – 22
- Vural, G. dan Hamide, Z.S. (2006). Study of colour and acrylamide formation in coffee, wheat flour and potato chips during heating. *Food Chemistry* 99: 238 – 243
- WHO (2002). Health Implication of Acrylamide in Food: Report of a joint FAO/WHO consultation, WHO Headquarters, Geneva, Switzerland. 25 – 27 Jun 2002. Geneva

Ringkasan

Akrilamid adalah bahan bersifat karsinogenik yang terhasil semasa tindak balas antara gula dan asid amino semasa proses pemanasan makanan kaya karbohidrat pada suhu tinggi (melebihi 120 °C) melalui proses yang dipanggil tindak balas Maillard. Kajian ini dijalankan untuk menentukan aras akrilamid dalam kerepek ubi dan pisang yang dihasilkan oleh pengusaha yang terlibat dengan Program Usahawan Bimbingan MARDI dan korelasinya dengan pembentukan warna. Aras akrilamid di dalam sampel dianalisis menggunakan kaedah Pengekstrakan Fasa Pepejal/Kromatografi Cecair Berprestasi Tinggi/Pengesan Ultra Lembayung (*Solid Phase Extraction/HPLC/Ultraviolet*). Manakala keamatan warna sampel diukur pada unit L^* a^* dan B menggunakan alatan Chromameter Minolta. Aras akrilamid di dalam kerepek ubi dan pisang adalah dalam julat 4.52 – 220 mg/kg. Pengukuran warna dan akrilamid menunjukkan terdapat korelasi yang baik antara kecerahan (L^*) dan kemerahan (a^*) dengan nilai korelasi masing-masing $R^2 = 0.9396$ dan $R^2 = 0.8522$. Daripada kajian ini, kesimpulan yang diperoleh menunjukkan ukuran warna iaitu nilai kecerahan L^* dan kemerahan a^* boleh menjadi petunjuk awal kandungan akrilamid dalam produk makanan.

Summary

Acrylamide is as suspected carcinogen that is formed during by heat-induce reaction between sugar and amino acid, during the cooking of starchy foods at high temperatures (above 120 °C) by a process called Maillard reaction. This study was conducted to determine the level of acrylamide in tapioca and banana chips produced by manufactured that involve with MARDI Entrepreneurs Programme and its correlation with colour development. Acrylamide level of the samples was being analysed using method of SPE/HPLC/UV. Furthermore intensification of sample colour were illustrated with L^* and a^* value quantified via Chromameter Minolta. The amounts of acrylamide in tapioca and banana chips samples were 4.52 – 220 mg/kg. Measurement of colour and acrylamide content showed that there is a substantial correlation between lightness (L^*) and redness (a^*) at $R^2 = 0.9396$ = and $R^2 = 0.8522$ respectively. From this study, we could conclude that measurement of colour expressed as value of lightnes, L^* and redness, a^* could be a good early estimator of acrylmide content in food products.

Pengarang

Noor Fadilah Mohd Bakri

Pusat Penyelidikan Sains dan Teknologi Makanan, Ibu Pejabat MARDI

Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor

E-mel: fadilah@mardi.gov.my

Norra Ismail dan Mohd Suhaimi Alias

Pusat Penyelidikan Sains dan Teknologi Makanan, Ibu Pejabat MARDI

Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor