

减少高温加工食品中丙烯酰胺含量的几种方法

余以刚¹, 李理¹, 梅艳群², 刘继平²

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640; 2. 东莞出入境检验检疫局, 广东 东莞 523072)

摘要:原料中还原糖、天冬酰胺含量及加工温度是影响食品中丙烯酰胺形成的主要因素。减少原料中的还原糖或天冬酰胺含量及降低加工温度能显著降低食品中丙烯酰胺的含量。本文概述了几种减少高温加工食品中丙烯酰胺含量方法的研究进展。

关键词: 丙烯酰胺; 食品; 还原糖; 天冬酰胺

中图分类号: TS201.6; 文献标识码: A; 文章篇号: 1673-9078(2007)01-0083-04

Methods for Reducing Acrylamide Content in High-temperature Processed Foods

YU Yi-gang¹, LI Li¹, MEI Yan-qun², LIU Ji-ping²

(1.College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2.Dongguan entry-exit inspection and quarantine bureau of the PRC, Dongguan 523072, China)

Abstract: The formation of acrylamide in food is influenced mainly by the content of reducing sugars or asparagine in materials and the processing temperature. Acrylamid content in materials decreases as the reducing sugars or asparagine decrease, and it decreases dramatically by lowering the temperature. This paper reviews the research advances on the methods for reducing acrylamide in high-temperature processed foods.

Key words: Acrylamide; Food; Reducing sugars; Asparagine

2002年4月,瑞典国家食品管理局(NFA)和斯德哥尔摩大学的科学家的研究表明,油炸薯条、土豆片等含有淀粉碳水化合物的高温加工食物中含有致癌物质——丙烯酰胺^[1]。该研究随即引起世界各国食品业界的广泛关注。世界各国纷纷全面开展食品中与丙烯酰胺有关的研究,研究内容主要涉及丙烯酰胺的形成机制、生物标记、神经毒理、致癌性、检测方法、在食品中的含量、基因毒理、暴露评价、流行病学和生物利用度以及如何消除食品中的丙烯酰胺等多个领域。由于丙烯酰胺不仅是一种致癌物质,而且具有多种生物毒性^[2],因此世界卫生组织(WHO)及联合国粮农组织(FAO)对此项研究十分重视。中国政府对此也非常重视。2005年4月13日中华人民共和国卫生部发布2005年第4号公告,公告称:2005年3月2日,世界卫生组织及联合国粮农组织食品添加剂联合专家委员会警告公众关注食品中的丙烯酰胺,呼吁采取措施减少食品中的丙烯酰胺含量,确保食品的安全性。

食品中的丙烯酰胺含量检测的确证方法有气相色谱

收稿日期: 2006-11-29

东莞市科技计划项目: 东科[2005]72号

作者简介: 余以刚, 博士, 高级工程师, 主要从事食品安全研究

谱-质谱和液相色谱质谱方法等^[3,4],研究人员已检测了世界各国数千种热加工食品中丙烯酰胺的含量^[5,6],FDA也在官方网站上公布了有关检测方法及多种食品中的丙烯酰胺含量检测数据。含丙烯酰胺($\mu\text{g}/\text{kg}$)较多的食品有:油炸马铃薯片(330~3500)、炸薯条(270~1325)、饼干和清脆饼干(30~640)、鲜脆面包(30~900)、早餐饼(30~1400)、焙烤食品(ND~450)、咖啡粉(170~230)、绿茶(27~1880)等。从这些数据可以看出,油炸类食品和烘烤类食品中的丙烯酰胺含量较多,其中以马铃薯为原料的油炸食品中含量最多。根据世界卫生组织制定的标准,每个成年人每天从饮水中吸收的丙烯酰胺量不应超过 $1\mu\text{g}$ 。很多消费者从食品中摄入的丙烯酰胺已经远超过这个量,因此降低食品中的丙烯酰胺含量是一个迫切需要解决的问题。本文综述近期国内外关于如何减少高温加工食品中丙烯酰胺含量及抑制其合成的研究进展。

1 热烫处理

Franco Pedreschi等人研究了不同前处理条件对炸薯条中丙烯酰胺含量的影响^[7],采用油炸条件: 150°C , 11min; 170°C , 8.5min; 190°C , 6.5min; 控制油炸薯条

中水分含量约为40g/100g。

薯条在蒸馏水中浸泡60min到120min时,葡萄糖和天冬酰胺含量有所减少,但是变化都不显著。原料浸泡60min后分别在150℃、170℃和190℃条件下油炸,与对照组相比丙烯酰胺含量分别下降了16%、15%和9%。原料浸泡120min后分别在150℃、170℃和190℃条件下油炸,与对照组相比丙烯酰胺含量分别下降了32%、21%和27%。

采用热烫处理方法时,原料分别在50℃, 40min、50℃, 80min、70℃, 10min、70℃, 45min、90℃, 3min、90℃, 10min下进行处理,处理后原料中的葡萄糖和天冬酰胺含量都显著下降,其中在50℃, 80min的条件下,下降最为显著,而且在不同条件下葡萄糖和天冬酰胺含量变化规律非常类似,二者差不多以相同比例减少。较好的处理方法有50℃, 80min和70℃, 45min,最后炸薯条中丙烯酰胺含量分别低至342μg/kg和538μg/kg。即使在190℃条件下油炸,薯条中丙烯酰胺含量也低至564μg/kg和883μg/kg。

2 柠檬酸浸泡处理

Franco Pedreschi 等研究了使用柠檬酸浸泡处理对炸薯条丙烯酰胺含量的影响^[7]。使用1%柠檬酸浸泡原料60min时,其中的葡萄糖和天冬酰胺含量变化都不显著,在150℃、170℃和190℃条件下油炸,与对照组相比丙烯酰胺含量分别下降了86%、47%和28%。

Gama-Baumgartner 等人也研究了采用柠檬酸处理方法来降低炸薯条中丙烯酰胺含量^[8]。研究认为:当原料放入0.75%柠檬酸水溶液中浸泡后再油炸,其丙烯酰胺含量会显著降低;当柠檬酸浓度降到0.25%时就几乎没有效果;当柠檬酸浓度达到1%时产品中有柠檬酸味道。Jung 也做过类似的研究^[9]:薯条在油炸前先分别在1%或2%柠檬酸溶液中浸泡,在190℃条件下油炸6.5min,与对照组相比丙烯酰胺含量下降了73~80%。很多人在解释这种现象时认为,用柠檬酸溶液浸泡原料时,葡萄糖和天冬酰胺溶出而减少,从而使反应前体物质减少了。事实证明这是一种想当然的理解。Gama-Baumgartner 等人的研究表明^[8]:使用柠檬酸浸泡处理原料时,其中的葡萄糖和天冬酰胺含量变化都不显著。在这种条件下导致丙烯酰胺含量下降的主要原因是原料的pH值降低了,在低pH值条件下生成丙烯酰胺的速度减慢,但具体的作用机理还不是很清楚。另外一个可能的原因是原料中的柠檬酸抑制了美拉德反应,从而使丙烯酰胺含量减少。

值得注意的是当浸泡液中柠檬酸大于1%时,产

品中会有柠檬酸味道。

3 添加柠檬酸和甘氨酸

Mei Yin Low 等人在研究了原料中添加柠檬酸和甘氨酸对马铃薯蛋糕中丙烯酰胺的影响^[10],他们分别在原料中添加柠檬酸和甘氨酸,然后在180℃焙烤。单独添加柠檬酸时,产品中丙烯酰胺含量随柠檬酸量的增加而有所下降,但是产品风味不好;单独添加甘氨酸时,不仅产品中丙烯酰胺含量随甘氨酸量的增加而有所下降,而且产品风味更好;同时添加较低浓度的柠檬酸(0.39%)和甘氨酸(0.39%)时,不仅产品风味好,而且产品中丙烯酰胺含量比对照组显著下降。

4 添加钙盐和半胱氨酸等物质

欧仕益等人研究了几种添加剂对食品中丙烯酰胺的抑制作用^[11]。他们采用葡萄糖一天冬酰胺模拟反应体系研究了阿魏酸、儿茶素、CaCl₂、NaHSO₃、Vc、L-半胱氨酸等物质对丙烯酰胺产生的抑制作用,筛选出了抑制效果良好的三种添加剂NaHSO₃、CaCl₂和半胱氨酸。分别用0.1%、0.3%和0.5%的NaHSO₃、CaCl₂和半胱氨酸在油炸前浸泡土豆片,发现它们都能显著减少油炸土豆片中丙烯酰胺的产生;当半胱氨酸和CaCl₂浓度分别为0.3%和0.5%时,油炸薯片中检测不到丙烯酰胺。

文森特·艾伦·艾尔德等也报道了一种“在热加工食品中降低丙烯酰胺的形成的方法”^[12]即在热加工食品中,从二价或三价阳离子组中选择一种添加到食品配方中,所述阳离子可以来自包括钙,镁,铜和铁盐的组合。使用该方法,可抑制食品在热加工期间丙烯酰胺的形成,使合成薯片中形成的丙烯酰胺至少降低50%。

5 添加竹叶提取物

张英等人发明了一种“应用竹叶提取物作为热加工食品中丙烯酰胺抑制剂的方法”^[13]。在竹叶提取物中添加银杏提取物、茶叶提取物、迷迭香提取物、苹果多酚提取物、山渣提取物、洋葱提取物、甘草提取物等至少一种制成复配物,竹叶提取物占复配物总重的34~95%。复配物可直接添加到食品原料中或制成水溶液浸泡原料,它对食品中丙烯酰胺的抑制率达到15~98%。

6 天冬酰胺酶法处理

天冬酰胺是合成丙烯酰胺最重要的前体物质之

一,降低原料中天冬酰胺对抑制丙烯酰胺具有非常重要的意义。如图 1 所示,天冬酰胺在天冬酰胺酶的作用下可生成天冬氨酸和氨气,而天冬氨酸不会在美拉德反应中生成丙烯酰胺。Vass 等人研究发现天冬酰胺酶可以降低马铃薯薄脆饼干 50~80%的丙烯酰胺含量^[14]。但是此法用于生产还有很多限制,一方面,要生产食用级的天冬酰胺酶还有很多工作要做,另一方面将天冬酰胺酶应用于生产还有很多工艺问题要解决。

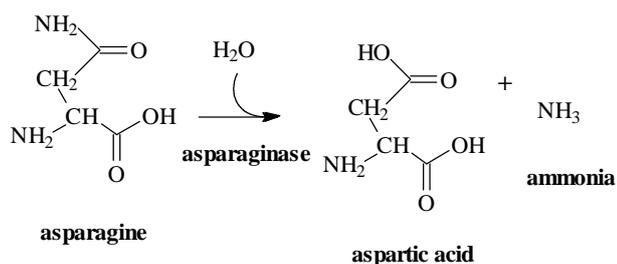


图 1 天冬酰胺酶解过程

7 控制油炸、焙烤等工艺

油炸和焙烤是主要的高温加工手段,由此加工的食品含丙烯酰胺较多,油炸和焙烤的温度和时间直接影响丙烯酰胺的生成。研究表明,丙烯酰胺在 100℃ 以上就可以产生,120℃ 后产生速度加快,当温度从 120℃ 升高到 180℃ 时,丙烯酰胺含量急剧上升,其中 170℃ 最利于产生丙烯酰胺,温度超过 170℃ 时,丙烯酰胺生成速度有所下降,这可能与丙烯酰胺的聚合有关^[15]。

油脂氧化和水解对丙烯酰胺的产生没有显著的影响^[16]。

8 原料发酵处理

Pernille Baardseth 等人研究表明:薯条利用乳酸菌在 37℃ 下发酵 45~120min 后进行油炸,与对照组相比,炸薯条中的丙烯酰胺含量下降 48~71%^[17]。主要原因是发酵过程显著地降低了其中的糖,而其中的天冬酰胺降低很少。

Fredriksson 等人在研究面团发酵时发现:在面团发酵过程中游离天冬酰胺并没有下降,但随着发酵时间的延长,由此面团制成的面包中的丙烯酰胺含量却大幅下降^[18],这也与发酵过程中还原糖被利用有关。

9 控制原料储藏温度

日本农林省食品综合研究所和农林消费技术中心科学家研究指出,当马铃薯在 2~4℃ 条件下保存时,土豆中的一部分淀粉会转变为还原糖^[19]。Noti 等人也得出

了同样的结论^[20]。使用在低温下储藏过的马铃薯进行高温加工时,产品中丙烯酰胺的含量就会很高,因此建议最好利用在 10℃ 以上温度下储存的马铃薯作为高温加工食品的原料。

10 讨论

FAO/WHO 公布数字表明至少有 25 个研究小组进行丙烯酰胺的产生机理的研究,并已取得突破性进展。Mottram D S 于 2002 年 9 月在《nature》上描述了食品中丙烯酰胺的产生机理^[21]:油炸和烤制食品的丙烯酰胺是由还原糖和氨基酸进行美拉德反应时产生,其中还原性糖(如葡萄糖、果糖)和天冬酰胺在其中起最主要的作用。这是热加工食品中天冬酰胺产生的最主要途径,也是比较权威的关于丙烯酰胺形成机理的研究。到目前为此,有关如何减少和抑制高温加工食品中的丙烯酰胺含量的研究成果都证实了这一研究。

要减少高温加工食品中的丙烯酰胺含量首先要选择还原糖(如葡萄糖、果糖)和天冬酰胺含量低的原料,控制好原料储藏温度。在加工过程中,要采取措施来降低原料中的还原糖和天冬酰胺含量。高温加工过程中,在保证产品质量的同时应尽量使用较低的温度和较短的时间。

尽管相关研究已取得长足进展,但对不同种类高温加工食品的丙烯酰胺含量的具体控制技术及其工艺还有待研究。国际上很多大的食品公司对此非常重视,已申请了很多专利。由于食品卫生标准中还没有丙烯酰胺限量要求,国内企业需要对此引起足够的重视。

参考文献

- [1] Swedish NFA. Information About Acrylamide in Food. Swedish National Food Administration, April 24, 2002.
- [2] 宋林丽等.丙烯酰胺毒性研究进展[J].国外医学卫生学分册,2005,32(6):325-328.
- [3] Ono H, Chuda Y, et al. Analysis of acrylamide by LC-MS/MS and GC-MS in processed Japanese foods [J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(3): 215-220.
- [4] E. Bermudo, et al. Determination of acrylamide in foodstuffs by liquid chromatography ion-trap tandem mass-spectrometry using an improved clean-up procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 559: 207-214.
- [5] 刘红河,等.广东省各种食品中丙烯酰胺HPLC/MS/MS测定结果分析[J].职业与健康,2006,22(17):1329-1331.
- [6] Yuza Mizukami, Katsunori Kohata, Yuichi Yamaguchi, et al. Analysis of acrylamide in green Tea by gas chromatography-

- mass Spectrometry [J]. J. Agric. Food Chem., 2006, 54(19): 7370-7377.
- [7] Pedreschi, Franco; Kaack, Karl; Granby, Kit. Reduction of acrylamide formation in potato slices during frying [J]. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 2004, 37:679 -685.
- [8] Gama-Baumgartner F, Grob K, Biedermann M. Citric acid to reduce acrylamide formation in French fries and roasted potatoes [J]. Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 2004, 95(1):110-117.
- [9] Jung M Y, Choi D S, Ju J W. A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in French fries [J]. J Food Science, 2003, 68(4):1287-1290.
- [10] Mei Yin Low, et al. Effect of Citric Acid and Glycine Addition on Acrylamide and Flavor in a Potato Model System [J]. J. Agric. Food Chem. 2006, 54 (16), 5976 -598.
- [11] 欧仕益等. 几种添加剂对油炸薯片中丙烯酰胺产生的抑制作用[J]. 食品科学, 2006, 27(5):137-140.
- [12] 文森特·艾伦·艾尔德, 约翰·乔治亚·弗彻. 在热加工食品中降低丙烯酰胺的形成的方法[P].CN1753624A,2006.
- [13] 张英,章宇,吴晓琴等. 应用竹叶提取物作为热加工食品中丙烯酰胺抑制剂的方法[P].CN1663477A,2005.
- [14] Vass M,Amrein T.M,Schonbachler B. Ways to reduce the acrylamide formation in cracker products[J].Czech Journal of Food Sciences,2004,22 :19 -21.
- [15] Williams J S E. Influence of variety and processing conditions on acrylamide levels in fried potato crisps[J].Food Chemistry, 2005,90:875-881.
- [16] Frédéric Mestdagh, Bruno De Meulenaer, Carlos Van Peteghem. Influence of oil degradation on the amounts of acrylamide generated in a model system and in French fries [J]. Food Chemistry, 2007, 100(3): 1153-1159.
- [17] Pernille Baardseth, et al. Lactic acid fermentation reduces acrylamide formation and other maillard reactions in french fries [J]. Journal of Food Science. 2006, 71: 28.
- [18] Fredriksson H,Tallving J,Rosen J. Fermentation reduces free asparagines in dough and acrylamide content in bread[J]. Cereal Chem,2004,81:650-653.
- [19] 赵国志.2004年有关食品丙烯酰胺问题国际会议介绍[J].粮食与油脂, 2004, 11:48-49.
- [20] Noti A, Biedermann-Brem S, Biedermann M. Storage of potatoes at low temperature should be avoided to prevent increased acrylamide formation during frying or roasting [J]. Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 2003, 94:167-180.
- [21] Mottram D.S, Wedzicha B.L, Dodson A.T. Acrylamide is formed in the maillard reaction [J]. Nature, 2002, 419:448-449.

(上接第 82 页)

- [4] 王渝陵.发展中国绿色食品的思考[J].生态经济, 2001, (12):46-49.
- [5] 郭春敏,张劲松.浅谈绿色食品标准问题[J].中国标准化, 2001, (7):15-16.
- [6] 陈艳春.发展绿色食品,促进生态经济建设[J].中国林副特产, 2005,(6):81-82.
- [7] 陈和午.我国绿色食品出口现状和问题分析[J],2004, (5): 25-28.
- [8] www.greenfoodonline.com.cn[OL].
- [9] 刘高强, 魏美才.我国绿色食品的现状分析与发展[J].食品研究与开发,2002,(4).
- [10] 董钻.绿色食品与标准体系[J].新农业,2004,(10):49-50.
- [11] 徐文燕.我国绿色食品的质量标准体系及质量认证问题分析[J].商业经济,2001,(1):103-108.
- [12] 陶琼.标准化与绿色食品开发[J].中国标准化,2001,2(1): 9-10.
- [13] <http://www.hxxa.gov.cn>[OL].
- [14] 李晓燕.绿色食品国际市场分析及前景展望[J].上海标准化, 2005,(10):22-25.
- [15] 专门论坛.我国绿色食品出口现状和问题的分析[J],北京农业, 2004(6):1-2.
- [16] 杨再. AA 级、A 级—绿色食品的标准[J].绿化与生活, 2000,(2):15.
- [17] 仲山民, 胡芳名.我国绿色食品的发展现状及趋势[J].经济林研究,2001(6):25-26.
- [18] 孙建华.我国绿色食品产业发展探讨[J].科技和产业, 2005, (12):46-48.
- [19] 王林山.我国绿色食品产业的现状及发展对策[J].食品科技, 2004, (1):25-28.
- [20] 毕雪梅, 臧淑英.我国绿色食品产业发展的分析[J].哈尔滨师范大学自然科学学报,2003,19(2):100-104.
- [21] 刘晓平.谈标准化与绿色食品[J].大众标准化,2004,(1):35.
- [22] 黄惠萍.可持续性贸易与我国绿色食品的出口[J].科技进步与对策,2001,(6):32-33.
- [23] 卢普滨, 戴廷灿.浅析绿色食品标准存在的不足及完善建议[J].江西农业学报,2004,(4):53-56.