

# 食品中丙烯酰胺的抑制方法研究进展

龙小涛, 何嘉锐, 叶雪丽

(番禺马利食品有限公司, 广东广州 511456)

**摘要:** 近年来食品中丙烯酰胺的研究是食品安全领域研究工作的一个热点。本文简略介绍了食品中丙烯酰胺的形成机制, 详细综述了目前国内外在实验室和工业生产中对于如何抑制其生成而探索到的方法, 并针对当前存在的一些问题进行探讨, 例如: 当前大多数研究是在实验室进行的, 能否在工业生产中起效还有待进一步研究; 国家应尽快制定相关行业标准, 对生产企业起到监管作用。

**关键词:** 丙烯酰胺; 形成; 抑制方法; 行业标准

**文章编号:** 1673-9078(2012)6-688-690

## Study on Inhibition Methods of Acrylamide in Food

LONG Xiao-tao, HE Jia-rui, YE Xue-li

(Panyu Mauri Food Co., Ltd, Guangzhou 511456, China)

**Abstract:** Recently, the study on the formation and inhibition of acrylamide has become a research hotspot in food safety. This paper briefly introduced the formation mechanism of acrylamide in food and summarized the inhibition methods on lab and industrial scale in detail. In addition, some problems in industrial application of the inhibition methods were discussed.

**Key words:** acrylamide; formation; inhibition methods; industry standard

丙烯酰胺几乎存在于所分析的所有食品中, 其中, 薯条、谷物等富含碳水化合物的食品原料经油炸、焙烤等高温加工处理后含有较高含量的丙烯酰胺。据联合国粮农组织和世界卫生组织 (FAO/WHO) 专家委员会对2004至2009年全球31个国家进行调查的最新统计数据显示: 油炸马铃薯条中的丙烯酰胺平均含量为399~1202  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 油炸薯片中的稍微低一点, 为159~963  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 曲奇/甜饼中的为169~518  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 薄脆饼干为87~459  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 速溶咖啡中的丙烯酰胺含量相对较少, 为3~68  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。另外, 欧洲食品安全局 (EFSA) 对2007-2008年欧洲的丙烯酰胺摄入情况统计发现, 儿童 (3~10岁) 的丙烯酰胺摄入量明显高于成年人, 分别为1.5~4.2  $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw}\cdot\text{d})$  和0.6~2.3  $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw}\cdot\text{d})$  [1]。

大量的毒理学研究结果表明, 丙烯酰胺是一种有毒化合物, 对人和动物而言, 其主要是一种神经毒素, 其次, 它还具有一定的致癌性、遗传毒性、免疫毒性、致突变性和生殖毒性, 对人体危害较大 [2]。FAO/WHO 已认可国际癌症研究中心将其划为2A类的结论。

### 1 食品中丙烯酰胺的形成机制

天冬酰胺与还原糖在高温条件下发生的美拉德反应是食品中丙烯酰胺产生的重要途径之一, 被称为天

冬酰胺途径。由含羟基的化合物 (尤其是 $\alpha$ -羟基) 与天冬酰胺的氨基反应, 在高温下脱水缩合生成Schiff碱, Schiff碱具有很高的反应活性, 在加热条件下脱除羧基, 随后发生分子内重排, 通过以下两种形式生成丙烯酰胺: (1) 直接分解生成丙烯酰胺和亚胺; (2) 先脱水生成3-氨基丙酰胺 (3-APA), 后者再经脱氨生成丙烯酰胺 [3]。

另外, 随着研究的进一步深入, 发现多种食品及饮料在热加工过程中还可能通过以下途径形成丙烯酰胺: 天冬酰胺在180  $^{\circ}\text{C}$  下热解, 可生成少量的丙烯酰胺; 天冬酰胺与三油酸甘油酯或丙烯醛混合加热可生成较多的丙烯酰胺; 氨与丙烯醛或丙烯酸在加热条件下也能产生大量的丙烯酰胺。油脂热解可生成丙烯醛, 丙烯醛氧化后生成丙烯酸, 这说明在高脂类的食品中, 氨与丙烯醛在丙烯酰胺的形成中起着重要作用 [2,4]。

### 2 食品中丙烯酰胺的抑制方法

目前, 国内外关于食品中丙烯酰胺的抑制方法已有较多研究, 且主要集中于原料、产品的配方工艺、抑制剂和生产设备四个方面。

#### 2.1 原料

##### 2.1.1 选择合适的原料贮存条件 [1]

选择合适的原料贮存条件是控制成品中丙烯酰胺的途径之一。据研究, 马铃薯于低温 ( $<8^{\circ}\text{C}$ ) 贮存时, 淀粉可转化为糖, 导致还原糖含量显著增加, 即“低温

收稿日期: 2012-03-26

作者简介: 龙小涛 (1984-), 女, 主要从事烘焙食品添加剂研发及应用方面的工作

糖化”，促进丙烯酰胺的生成。当贮存温度高于8℃时，马铃薯更容易发芽，但可通过添加发芽抑制剂来缓解，因此需尽量将马铃薯在8℃左右下贮存。而在冬天，有时无可避免低温贮存，研究发现，若将其在15℃下继续贮存3周，便可使一部分还原糖发生可逆转变，含量降低。

### 2.1.2 选择合适类型的煎炸油

赵丹霞<sup>[5]</sup>比较了菜籽油、大豆油、花生油、玉米油和棕榈油对中式油炸面点中丙烯酰胺形成的影响，发现使用棕榈油时，丙烯酰胺在190~200℃时的生成量达到最高，并且最高含量是其它4种油的1.4倍；Gertz等人<sup>[6]</sup>利用棕榈油炸薯条时也发现丙烯酰胺的生成量较其他类型的油更高，因此，在煎炸食品制作过程中应尽量避免使用棕榈油。

## 2.2 优化产品的配方和加工工艺

### 2.2.1 调整产品配方

研究表明，在烧饼<sup>[7]</sup>和面包<sup>[8]</sup>配方中减少蔗糖添加量、增加食盐添加量，有利于将产品中丙烯酰胺含量控制在较低的水平。这是因为蔗糖在酶作用下转化为单糖，导致产品中丙烯酰胺含量升高；而一定量的食盐可以抑制淀粉酶活性，减少面团中还原糖的含量，从而降低产品中的丙烯酰胺；但若盐添加量过高反而会因对酵母的抑制作用而促进丙烯酰胺的形成。

### 2.2.2 预处理

Franco等<sup>[9]</sup>发现采用不同预处理方式均可明显降低炸薯条中丙烯酰胺的含量。用水浸泡过的马铃薯片中的糖和天门冬酰胺可分别减少76%和68%；用50℃热水浸泡土豆70min后，再进行油炸，产品中丙烯酰胺含量可降低到28μg/kg；用10和20g/L的柠檬酸溶液浸泡后，成品中的丙烯酰胺可以降低70%左右。

采用无机盐离子如Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>添加到已调节至酸性的油炸土豆体系中，也能降低油炸薯片中丙烯酰胺的含量。一方面这些离子可降低体系pH值，另一方面它们可与天冬酰胺结合，阻止Schiff碱的生成，从而使得终产品中丙酰胺含量降低<sup>[10]</sup>。Shiyi Ou等人<sup>[11]</sup>进一步研究发现用浓度为5g/L的CaCl<sub>2</sub>溶液浸泡过的马铃薯片，经工业化生产油炸后丙烯酰胺的抑制率可高达85.4~95.6%。

天门冬酰胺酶可以催化原料中的天冬酰胺水解生成天冬氨酸和氨，从而降低产品中丙烯酰胺的含量。Zyzak等人<sup>[1]</sup>采用天门冬酰胺酶对微波加热前马铃薯样品进行前处理，处理后样品中的天冬酰胺酸含量降低了88%，而成品中的丙烯酰胺含量可由控样的20500μg/kg降至164μg/kg。目前，商业化的天门冬酰胺酶是通过克隆米曲霉来生产，在美国、澳大利亚、新西兰

和丹麦等国家都已被允许添加使用<sup>[1]</sup>。我国GB 2760中规定允许使用的天门冬酰胺酶是来源于黑曲霉和米曲霉。

### 2.2.3 降低pH值

研究发现，中性条件下最有利于丙烯酰胺的产生，而酸性条件下则对其不利<sup>[10,12]</sup>。有研究发现焦磷酸二氢二钠，柠檬酸，醋酸和乳酸的添加降低了体系的pH值，抑制美拉德反应中Schiff碱的形成，从而显著降低了丙烯酰胺的含量<sup>[10]</sup>。

### 2.2.4 控制加热温度和时间

影响高温加工食品中丙烯酰胺含量的两个重要因素是温度和时间。超过100℃时，丙烯酰胺浓度会随加热时间的延长而增加，并在一段时间后趋于平缓。耿志明<sup>[7]</sup>等人发现烧饼在210℃烘烤12min时丙烯酰胺含量为134.2μg/kg，而180℃烘烤20min时丙烯酰胺含量为90.8μg/kg。Achim在研究面包卷制作的实验中也发现适当降低烘烤温度延长烘烤时间可以减少面包中的丙烯酰胺<sup>[8]</sup>。

## 2.3 丙烯酰胺抑制剂

### 2.3.1 氨基酸和蛋白质

游离甘氨酸、半胱氨酸、L-赖氨酸<sup>[10]</sup>和氨基乙酸、丙氨酸、谷氨酸和高蛋白质<sup>[12]</sup>加入马铃薯样品中都可以有效地降低丙烯酰胺的含量，这可能是两方面原因引起的：添加的氨基酸和天冬酰胺形成了一定的竞争，阻止了美拉德反应，抑制了丙烯酰胺的形成；或者是这些蛋白质和已产生的丙烯酰胺发生共价结合，从而降低了产品中丙烯酰胺的含量。

Dhiraj等人<sup>[13]</sup>实验发现用2% (m/V)的鹰嘴豆蛋白涂抹在土豆片上，油炸后可抑制丙烯酰胺的形成。作者推测蛋白质的加入对丙烯酰胺的形成有抑制作用，并由此解释了高蛋白食品如面包、肉制品中丙烯酰胺含量较低的原因。这也说明美拉德反应不是食品中丙烯酰胺形成的唯一途径，否则蛋白质含量高的食品高温加热后所生成的丙烯酰胺也更多，因为高蛋白更加有利于美拉德反应。

### 2.3.2 抗氧化剂

Yu Zhang等<sup>[14]</sup>研究了竹叶中的天然抗氧化物(AOB)和绿茶提取物(EGT)对油条中丙烯酰胺的影响，发现当它们的浓度分别为1和0.1g/kg时，可使油条中的丙烯酰胺减少82.9%和72.5%，且不会对产品的风味和脆性产生明显影响，推测其原因可能是抗氧化物在一定程度上阻止了丙烯醛的氧化。

### 2.3.3 含硫化合物

Francisco等<sup>[15]</sup>研究了含硫化合物(如NaHSO<sub>3</sub>，L-半胱氨酸，N-乙酰-L-半胱氨酸)和天然物质(茶叶、

牛至、迷迭香、大蒜素)对高温灭菌(121 °C, 30 min)后橄榄汁中丙烯酰胺的影响。结果表明NaHSO<sub>3</sub>对丙烯酰胺的抑制效果最好,并且不会有其他负面影响。L-精氨酸,大蒜素也具有抑制效果。含-SH化合物如半胱氨酸,谷胱甘肽也有较好的抑制效果,但会对产品风味产生一定的副作用。

Biedermann等人<sup>[6]</sup>研究发现,丙烯酰胺在牛肉中的降解程度比其他食品要大得多。其原因可能是牛肉中含-SH的氨基酸含量丰富(如半胱氨酸),丙烯酰胺与牛肉蛋白质中的氨基酸结合,因此含量较低。

此外,还有研究发现,将褐藻酸和果胶涂抹于马铃薯片上,经油炸后也能显著降低成品中丙烯酰胺的含量<sup>[7]</sup>。最近,加拿大大西洋机会机构(ACOA)投资250美元给相关技术公司,以支持一种酵母(Acryleat)的开发并欲将其商业化应用到马铃薯加工工业上,据报道,该酵母可以降低发酵面团中的天冬酰胺含量,从而抑制丙烯酰胺的形成。

#### 2.4 改进加工方法和设备

Granda<sup>[8]</sup>早在2004年便研究过真空条件下油炸马铃薯片,结果表明真空下操作可使产品中的丙烯酰胺降低94%;通过光辐射,如红外线、可见光、紫外线、 $\chi$ -射线、 $\gamma$ -射线等可使丙烯酰胺发生聚合反应,从而减少其在食品中的含量;利用臭氧使丙烯酰胺发生分解反应,生成小分子物质,也可减少其在食品中的含量<sup>[9]</sup>。

### 3 讨论

丙烯酰胺严重威胁到人类身体健康,如何降低食品中丙烯酰胺含量,已成为国际研究热点之一,虽然已有较多相关研究,但仍然存在以下几个问题。

3.1 目前,大多数研究主要是集中于油炸薯条/片,而对于如何有效抑制其他油炸、烟熏和高温处理食品中丙烯酰胺的研究相对较少;

3.2 文献报道的抑制方法主要是在实验室设立的模型中进行的,有较大的局限性,能否将其应用到实际工业化生产中,仍有待于进一步深入研究;

3.3 国际上对于丙烯酰胺的危害及其抑制已高度重视,各国也拟定了不同的标准。然而,我国丙烯酰胺在食品中限量范围的相关规定还未出台,大部分的生产企业还没有丙烯酰胺的检测手段和抑制措施,但这并不意味着食品企业可将其置身度外。国家应尽快制定相关行业标准,起到督促和监管作用;而作为食品生产加工企业,需不断参考降低丙烯酰胺的最新研究成果,改进食品加工工艺和条件,寻找最大化降低乃至消除食品中丙烯酰胺的方法。

### 参考文献

- [1] Raquel Medeiros Vinci, Frédéric Mestdagh, Bruno De Meulenaer. Acrylamide formation in fried potato products - Present and future, a critical review on mitigation strategies [J]. Food Chemistry, 2011, 133: 1138-1154
- [2] 郭波莉,魏益民,潘家荣.食品中丙烯酰胺风险评估及其形成机理研究进展[J].食品科学,2006,27(3):247-253
- [3] David V Zyzak, Robert A Sanders, Marko Stokanovic M, et al. Acrylamide formation mechanism in heated foods [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 4782-4787
- [4] 林流丹,黄才欢,欧仕益.食品中丙烯酰胺形成机理的研究进展[J].现代食品科技,2006,22(1):168-172
- [5] 赵丹霞.中式传统油炸面食中丙烯酰胺形成及影响因素研究[M].西南大学,2007
- [6] Gertz C, Klostermann S. Analysis of acrylamide and mechanisms of its formation in deep-fried products [J]. European Journal Lipid Science Technology, 2002, 104(11): 762-771
- [7] 耿志明,蒋荣,陈明.面团配方及工艺条件对烧饼中丙烯酰胺形成的影响[J].中国食品学报,2009,9(4):143-150
- [8] Achim C, Melanie M, Georg W, et al. Impact of formulation and technological factors on the acrylamide content of wheat bread and bread rolls [J]. Journal of Cereal Science, 2008, 47: 546-554
- [9] Franco Pedreschi, Karal Kaack Kit Granby. Reduction of acrylamide formation in potato slices during frying [J]. Lebensm Wiss U Technology, 2004, 37: 679-685
- [10] Frédéric Mestdagh, Jo Maertens, Tatiana Cucu. Impact of additives to lower the formation of acrylamide in a potato model system through pH reduction and other mechanisms [J]. Food Chemistry, 2008, 107: 26-31
- [11] Shiyi Ou, Qilin Lin, Yuping Zhang. Reduction of acrylamide formation by selected agents in fried potato crisps on industrial scale [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2008, (9): 116-121
- [12] Rydberg P, Eriksson S, Tareke E, et al. Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs [J]. Journal Agriculture Food Chemistry, 2003, 51: 7012-7018
- [13] Dhiraj A, Vattem, Kalidas Shetty. Acrylamide in food: a model for mechanism of formation and its reduction [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2003, (4): 331-338
- [14] Yu Zhang, Ying Zhang. Study on reduction of acrylamide in

- fried bread sticks by addition of antioxidant of bamboo leaves and extract of green tea [J]. *Asia Pac J Clin Nutr* 2007,16(1):131-136
- [15] Francisco Javier Casado, Antonio Higinio Sanchez, Alfredo Montano. Reduction of acrylamide content of ripe olives by selected additives. *Food Chemistry*, 2010, 119(1):161-166
- [16] Biedermann M, Noti A, Biedermann-Brem S, et al. Experiments on acrylamide formation and possibilities to decrease the potential of acrylamide formation in potatoes [J]. *Mitt Lebensm Hyg*, 2002, 93: 668-687
- [17] Zeng X H, Cheng K W, Du Y G, et al. Activities of hydroloids as inhibitors of acrylamide formation in model systems and fried potato strips [J]. *Food Chemistry*, 2010, 121: 424-428
- [18] C Granda, R G Moreira, S E Tichy. Reduction of Acrylamide Formation in Potato Chips by Low-temperature Vacuum Frying [J]. *Journal of Food Science*, 2004, 69(8): 405-411
- [19] 吴克刚,许淑娥,刘泽奇.丙烯酰胺的形成机理、危害及预防措施[J].*现代食品科技*,2007,23(3):57-60

现代食品科技