

丙烯酰胺的形成机理、危害及预防措施

吴克刚, 许淑娥, 刘泽奇, 王雪媚

(广东工业大学食品科学与生物工程系, 广东广州510006)

摘要: 食品在加工过程中由于加工条件或加工原料不当会或多或少地产生一些对人体有害的物质。本文主要阐述了丙烯酰胺在食品加工过程中形成情况及其危害, 同时提出一些避免形成的措施。

关键词: 有害成分; 丙烯酰胺; 食品加工; 食品安全

中图分类号: TS201.6; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)03-0057-03

Formation Mechanism, Hazards and Preventive Measures of Acrylamid

WU Ke-gang, XU Shu-e, LIU Ze-qi, WANG Xue-mei

(Food Science and Bioengineering Department, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Harmful substances may produce during processing of food. Acrylamid, one of those harmful substances, were discussed in this paper, including its formation mechanism, hazards and preventive methods.

Key words: harmful substance; acrylamid; food processing; food safety

丙烯酰胺 (Acrylamid) 是一种白色晶体物质, 分子量为70.08, 熔点85 °C, 室温下稳定, 易溶于水、甲醇、乙醇、二甲醚、丙酮、氯仿等溶剂。很容易经消化道、皮肤、肌肉或其他途径吸收, 并能通过胎盘屏障, 是一种公认的神经毒素和准致癌物, 已被WHO国际癌症研究中心 (IRAC) 列为可能致癌物质 (IIA类)^[1]。动物实验和体外细胞实验都证明丙烯酰胺可导致遗传物质的改变和癌症的发生^[2]

1 丙烯酰胺在食品中的含量

2002年4月瑞典国家食品管理局 (National Food Administration, NFA) 和斯德哥尔摩大学研究人员率先报道, 在一些油炸和烧烤的淀粉类食品, 如炸薯条、炸土豆片、谷物、面包等中检出丙烯酰胺; 之后挪威、英国、瑞士和美国等国家也相继报道了类似结果。

在 JECFA 第 64 次会议上, 从 24 个国家获得的 2002~2004 年间食品中丙烯酰胺的检测数据共 6752 个, 其中 67.6% 的数据来源于欧洲, 21.9% 来源于南美, 8.9% 的数据来源于亚洲, 1.6% 的数据来源于太平洋。检测的数据包含早餐谷物、土豆制品、咖啡及其类似制品、奶类、糖和蜂蜜制品、蔬菜和饮料等主要消费食品, 其中含量较高的三类食品是: 高温加工的

收稿日期: 2006-11-29

基金项目: 广东省自然科学基金博士科研启动基金资助 (04300744)

作者简介: 吴克刚(1969-), 男, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为食品添加剂及其智能控释技术

土豆制品 (包括薯片、薯条等), 平均含量 0.477 mg/kg, 最高含量为 5.312 mg/kg; 咖啡及其类似制品, 平均含量为 0.509 mg/kg, 最高含量为 7.3 mg/kg; 早餐谷物类食品平均含量为 0.313 mg/kg, 最高含量为 7.834 mg/kg; 其它种类食品的丙烯酰胺含量基本在 0.1 mg/kg 以下。

由中国疾病预防控制中心营养与食品安全研究所提供的资料显示, 在监测的 100 余份样品中, 丙烯酰胺含量为: 薯类油炸食品平均含量为 0.78 mg/kg, 最高含量为 3.21 mg/kg; 谷物类油炸食品平均含量为 0.15 mg/kg, 最高含量为 0.66 mg/kg; 谷物类烘烤食品平均含量为 0.13 mg/kg, 最高含量为 0.59 mg/kg; 其它食品, 如速溶咖啡为 0.36 mg/kg、大麦茶为 0.51 mg/kg、玉米茶为 0.27 mg/kg。就这些少数样品结果来看, 我国的食品中的丙烯酰胺含量与其他国家的相近。

2 丙烯酰胺的危害

2.1 危害机理

丙烯酰胺是一种中等毒性的亲神经毒物, 可通过未破损的皮肤、粘膜、肺和消化道吸收入人体, 分布于体液中。丙烯酰胺的神经毒性已经为许多学者所公认, 但丙烯酰胺导致周围神经和中枢神经系统损伤的机制还不十分清楚。贺锡雯等人^[3]利用神经行为、生理、病理、生化和代谢方法, 研究了丙烯酰胺及其代谢物环氧丙酰胺对中枢及外周神经系统的损害在中毒不同阶段中的变化规律及剂量-反应关系, 表明丙烯

酰胺是蓄积性神经毒素,可引起中枢和周围神经系统的远端轴突变;丙烯酰胺影响神经系统的糖代谢,其神经毒性可归因于影响能量代谢和细胞内Ca²⁺的稳态。孙凤祥等人^[4]的研究表明,丙烯酰胺急性中毒后,可使神经细胞产生炎性水肿,最终导致细胞死亡,产生不可恢复的神经系统损坏,接触一定量的丙烯酰胺可有全身性损伤作用。

2.2 危害结果

世界卫生组织(WHO)指出,丙烯酰胺对神经系统有明显的伤害作用。现场劳动卫生学研究和体格检查发现,长期职业接触丙烯酰胺的工人主要表现为四肢麻木、乏力、手足多汗、头痛头晕、远端触觉减退等,累及小脑时还会出现步履蹒跚、肢震颤觉、深反射减退等。职业接触人群的流行病学观察表明,长期低剂量接触丙烯酰胺会出现嗜睡、情绪和记忆改变、幻觉和震颤等症状,伴随末梢神经病。

2.3 危险性评价

丙烯酰胺经皮肤吸收量是消化道的200倍以上,据报导辽宁省抚顺市职业病防治院的2例患者虽然接触丙烯酰胺不到半年,就产生了明显的中毒症状和神经元性损害,而对于百姓日常低剂量的摄入,其对人体健康的危害,远远大于近来为人们所熟知的苏丹红。WHO食品安全部负责人指出,科学家已查明,凡与食品有关的癌症中,30%~40%都与丙烯酰胺的毒性有关。一袋炸土豆片所含的丙烯酰胺量是安全范围的500倍。每人每天丙烯酰胺食用量不能超过0.5 μg/kg体重。

根据对世界上17个国家丙烯酰胺摄入量的评估结果显示,按体重计,儿童丙烯酰胺的摄入量为成人的2~3倍。因为丙烯酰胺极易溶于水,胎儿和婴儿体内水分含量较高,而且,胎儿新生儿的血脑屏障还未充分发育,这就意味着能够对神经造成损害的丙烯酰胺很容易进入他们幼嫩的大脑。因而他们比成年人更易受到危害。

2005年2月,WHO和FAO联合食品添加剂专家委员会(JECFA)第64次会议根据近两年来的新资料,对食品中的丙烯酰胺进行了系统的危险性评估^[5]。

3 食品加工过程丙烯酰胺的形成途径

根据已有研究结果,认为丙烯酰胺的形成途径有以下几种:

(1) 氨基酸和还原糖通过美拉德反应产生丙烯酰胺

根据已有研究结果,认为食品加工过程中丙烯酰胺的形成与食物的非酶促褐变—美拉德反应有关^[6]。Mottram等提出了以下反应机制:

氨基酸+还原糖→二羰基化合物;

二羰基化合物+氨基酸→丙烯醛;

丙烯醛+O₂→丙烯酸;

丙烯酸+NH₃/氨基酸→丙烯酰胺

这一反应机理是丙烯酰胺生成的主要途径,丙烯醛或丙烯酸是丙烯酰胺生成的直接反应物,反应过程中的NH₃主要来自于含氮化合物的高温分解。其中可以发生此反应的氨基酸包括天冬氨酸、蛋氨酸、谷氨酸、丙氨酸、半胱氨酸等。游离天冬酰胺的量和最终可能生成的丙烯酰胺的量关系密切^[3]。研究显示,在还原糖与天冬酰胺以外的氨基酸加热的情况下,仅有极微量丙烯酰胺生成。因此可以证明,油炸土豆会产生大量的此类有害物质是土豆中富含天冬氨酸的缘故。同时,Stadler^[7]和Varoujan^[8]还发现,如果用水合天冬酰胺代替天冬酰胺酸或者是往天冬酰胺酸/还原糖水反应体系加入少量的水,则丙烯酰胺的量会显著提高,是无水反应体系生成量的三倍多。

(2) 油脂类物质反应生成丙烯酰胺

Friedman^[9]提出,油脂在高温加热过程中分解生成甘油三酸酯和丙三醇,甘油三酸酯的进一步氧化或丙三醇的进一步脱水均可产生小分子物质丙烯醛,而丙烯醛经由直接氧化反应生成丙烯酸,丙烯酸再与氨水作用,最终生成丙烯酰胺。

(3) 食物中含氮化合物自身的反应

丙烯酰胺可通过食物中含氮化合物自身的反应,如水解、分子重排等作用形成,而不经丙烯醛过程。一些小分子的有机酸如苹果酸、乳酸、柠檬酸等经过脱水等作用可形成丙烯酰胺。

(4) 在脂肪、蛋白质、碳水化合物的高温分解反应中,会产生大量的小分子醛(如乙醛、甲醛等),它们在适当的条件,重新化合生成丙烯醛,进而生成丙烯酰胺。

(5) 直接由氨基酸形成

氨基酸分子的重排也是美拉德反应的常见过程。天门冬酰胺脱掉一个二氧化碳分子和一个氨分子就可以转化为丙烯酰胺。

4 避免丙烯酰胺形成的措施

4.1 从食品加工的原料控制丙烯酰胺的形成

通过降低原料中天冬氨酸和还原糖的含量或对原料进行预处理,可降低或消除产品中丙烯酰胺的含量。Dhiraj^[10]提出,用鹰嘴豆粉糊涂抹在生薯条上,炸薯条成品中丙烯酰胺含量由1490 μg/kg降至580 μg/kg。另对于马铃薯的预处理,将马铃薯切片后浸在约60℃

温水中 15 min, 可减少其中的天冬酰胺和还原糖, 用此制成的炸薯条丙烯酰胺含量比未处理的丙烯酰胺含量减少 5~10 倍, 同时还保留了原有的烹调效果。

4.2 从食品加工工艺控制丙烯酰胺的形成

(1) 降低加工温度

丙烯酰胺主要产生于高温加工食品中, 含淀粉质的食品如土豆、面包、饼干、麦片等这些含碳水化合物食品或低蛋白质的植物性食品当加热到 120 °C 以上往往容易产生丙烯酰胺, 而且随着加工温度的升高, 丙烯酰胺产生量增加, 而 140~180 °C 丙烯酰胺的生成量最大^[6]。另外, 食品的加热时间也影响丙烯酰胺的生成, 但不同的物质影响情况不同。Stadler 等^[7]研究发现, 将天冬酰胺、谷氨酰胺和蛋氨酸在 180 °C 下分别与葡萄糖共热 5~60 min, 天冬酰胺产生丙烯酰胺的量最高, 但 5 min 后随反应时间的增加而下降; 谷氨酰胺在 10 min 时达到最高, 而后保持不变; 蛋氨酸在 30 min 前随加热时间延长而增加, 而后达到一个平稳水平。为此, 降低加工温度和减少加热时间是非常必要的。研究显示, 将煎炸温度降低 10~15 °C, 丙烯酰胺的浓度可以降低 10%~30%。

(2) 降低 pH 值

多数研究小组指出, 在加工过程中使用柠檬酸、富马酸、苹果酸、琥珀酸、山梨酸、己二酸、安息香酸等以降低马铃薯的 pH 值, 可减少丙烯酰胺的含量。

(3) 加工过程采用真空油炸

丙烯酰胺的沸点为 125 °C, 热加工食品在真空条件下可使其中的丙烯酰胺挥发。

(4) 通过光辐射

如红外线、可见光、紫外线、X-射线、 γ -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。

4.3 使用化学抑制剂

Corrigan^[11]通过在食品原料中加入多价未螯合的金属离子, 如钙、镁、锌、铜、铝等金属离子, 可以显著降低食品中的丙烯酰胺减少 (10%~90%)。

参考文献

- [1] IarcI. Monographs on the evaluation of carcinogen risk to humans: some industrial chemicals [J]. International agency for research on cancer, 1994, 1:389~433
- [2] WHO. Guidelines for drinking water quality[R], 1993.731
- [3] 贺锡雯, 邓海, 何凤生等. 丙烯酰胺及其代谢产物神经毒理的研究[J]. 卫生毒理学杂志, 1996, 6(2): 71~79
- [4] 孙凤祥, 赵泮梅, 杨晓云. 丙烯酰胺对小鼠的毒性作用[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(5): 569~570
- [5] Bette H L. Chemical & Engineering News, 2002, 80 (19): 331
- [6] 张根义. 热加工食品中丙烯酰胺的形成机理和风险分析[J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22(4): 91~99.
- [7] Stadler R. H., Blank I., Varga N. Acrylamide from Maillard reaction products[J]. Nature, 2002, 419: 449~450.
- [8] Varoujan A Y, Carolina P L. Why Asparagine Needs Carbohydrates To Generate Acrylamide[J]. J. Agric. Food Chem. 2003, 51:1753~1757
- [9] Friedman M. Mechanism of Formation of Acrylamide in Food Products. Notes from Conference Call. May 23, 2002.
- [10] Dhiraj A V, Kalidas S. Acrylamide in food: a model for mechanism of formation and its reduction [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2003,(4):331~338.
- [11] Corrigan P J. Method for reducing acrylamide in foods[P]. US 79254, 2005

食品新鲜度传感器最食新进展

鲜度是评价食品品质的重要指标之一, 通常用人的感官检验, 但感官检验主观性强, 个体差异大, 故人们一直在寻找客观的理化指标来代替。Volpe 等曾以黄嘌呤氧化酶为生物敏感材料, 结合过氧化氢电极, 通过测定鱼降解过程中产生的一磷酸肌苷 (IMP)、肌苷 (HXR) 和次黄嘌呤 (HX) 的浓度, 从而评价鱼的鲜度。现在这种传感器已应用于比目鱼、鲷鱼、竹荚鱼、狼鲈鱼等的 K 值测定。另外如果将 IMP、HXR、HX 的量辐射到 3 轴上 (雷达图形) 则根据条纹形状还可以从视觉的角度评价鲜度。

现在, 欧美诸国都使用组胺酶的量评价新鲜度。组胺酶是一种能够引起食物中毒的毒素, 鱼放得久了就有可生成这种东西。今后, 在测定时同时使用 K 值测定和组胺酶的测定, 就能更可靠地确保食品的安全性。

使用嗅觉传感器 (气体传感器) 也可评价新鲜度。氨系列中三甲胺 (TMA) 的气味与鱼类不新鲜 (腐臭味) 时的味道相同。所以我们可以尝试地使用 TAM 氧化物半导体作为测定传感器。例如使用钨·氧化钛测定时, 其电阻将随着鱼的劣化程度而减小。所以利用电阻的减小也可以评价新鲜度的降低程度。可用于水产品的保鲜包装。

另还有关于利用多膜电位计型味觉传感器对仪器的味道和品质进行评价的报道。(源自: 仪器仪表交易网)