

中图分类号: S532 文献标识码: B 文章编号: 1672-3635(2018)05-0303-05

贮藏加工

## 商品马铃薯加工产品中丙烯酰胺含量的测定

曾凡逵<sup>1</sup>, 程锦春<sup>2</sup>, 唐思宇<sup>2</sup>, 刘伟<sup>2</sup>, 刘刚<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所环境材料与生态化学研究发展中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 西北民族大学化工学院, 甘肃 兰州 730030)

**摘要:** 热加工食品中的丙烯酰胺是由天冬酰胺与还原糖反应生成的, 采用活性炭固相萃取-高效液相色谱法对3种商品薯片和市售法式炸薯条的丙烯酰胺含量进行分析。检测结果表明, 3种商品薯片的丙烯酰胺含量为7.52~15.53  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 法式炸薯条的丙烯酰胺含量为 $(174.18 \pm 2.57) \mu\text{g}/\text{kg}$ , 均低于或接近文献报道的最低值, 属于较安全的马铃薯加工产品。法式炸薯条的丙烯酰胺含量略高于3种商品薯片, 可能跟零售商最后一步油炸用油使用时间稍长有关。

**关键词:** 马铃薯; 薯片; 薯条; 丙烯酰胺; 高效液相色谱

## Determination of Acrylamide in Commercial Potato Processing Products

ZENG Fankui<sup>1</sup>, CHENG Jinchun<sup>2</sup>, TANG Siyu<sup>2</sup>, LIU Wei<sup>2</sup>, LIU Gang<sup>1\*</sup>

(1. Research and Development Center for Eco-material and Eco-chemistry, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 2. School of Chemical Engineering,

Northwest Minzu University, Lanzhou, Gansu 730030, China)

**Abstract:** Acrylamide in heat processed food is formed from the reaction between asparagines and reducing sugar. In this research, activated carbon solid phase extraction-high performance liquid chromatography (HPLC) was used for the analysis of acrylamide in three brands of potato chips and one brand of French fries. The results showed that the contents of acrylamide in three brands of potato chips were 7.52-15.53  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and French fries contained  $(174.18 \pm 2.57) \mu\text{g}/\text{kg}$  of acrylamide. Acrylamide in the four tested products are below or close to the lowest value reported in the literature and belongs to safe potato processing products. French fries contain slightly more acrylamide content than that of three brands of potato chips, which might be related to the last step of the retailer's deep-frying oil use.

**Key Words:** potato; potato chip; French fry; acrylamide; HPLC

目前食品中丙烯酰胺的检测方法主要采用气相色谱-质谱(GC-MS)与液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)<sup>[1]</sup>。美国国家环境保护局(U.S. Environmental Protection Agency, EPA)方法8032A提供了气相色谱法分析丙烯酰胺的含量, EPA方

法8316提供了丙烯酰胺、丙烯腈和丙烯醛的高效液相色谱检测分析法。国家标准GB 5009.204-2014提供了食品中丙烯酰胺的测定方法, 适用于热加工(煎、炙烤、烘焙等)食品中丙烯酰胺的测定, 采用的方法为稳定性同位素稀释的液相色谱-质

收稿日期: 2017-10-11

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金(CARS-10); 国家重点研发计划子课题(2016YFD0401302-02); 甘肃省科技重大专项子课题(1602NKDJ022-1); 兰州市科技发展计划项目(2016-3-123)。

作者简介: 曾凡逵(1980-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事马铃薯加工研究。

\*通信作者(Corresponding author): 刘刚, 研究员, 主要从事马铃薯加工研究, E-mail: gangliu@licp.cas.cn。

谱/质谱法和稳定性同位素稀释的气相色谱-质谱法。SN/T 2096-2008 提供了食品中丙烯酰胺的检测方法同位素内标法。

2005年, 林奇龄等<sup>[2]</sup>报道了活性炭固相萃取柱-高效液相色谱联用法分析食品中丙烯酰胺的含量, 还用高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)分析了维生素C、阿魏酸、特丁基对苯二酚(Tertiary butylhydroquinone, TBHQ)、NaHSO<sub>3</sub>和CaCl<sub>2</sub>对热加工食品中丙烯酰胺产生的影响<sup>[3]</sup>。欧仕益等<sup>[4]</sup>报道了阿魏酸、儿茶素、CaCl<sub>2</sub>、NaHSO<sub>3</sub>、维生素C、L-半胱氨酸等几种添加剂对油炸薯片中丙烯酰胺产生的抑制作用, 采用的检测方法同样为HPLC法。本研究参照文献报道的活性炭固相萃取-高效液相色谱法<sup>[2]</sup>, 对3种商品薯片和一种法式炸薯条的丙烯酰胺含量进行测定, 可以检验高效液相色谱法分析马铃薯加工产品中丙烯酰胺含量的精准性, 对初步了解国内市场销售的马铃薯加工产品的丙烯酰胺含量也有一定的意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

3种商品薯片乐\*墨西哥鸡汁番茄味薯片(A)、可\*克香辣味薯片(B)和上\*佳田园薯片(C)购于兰州市城关区某超市, 为了避嫌广告宣传, 3种商业薯片的商品名均省略一个字。法式炸薯条购于兰州市城关区渭源路十字麦\*米时尚简餐, 为现炸冷冻薯条。丙烯酰胺标准品为电泳纯, 其余试剂均为分析纯。安捷伦1200型高效液相色谱仪, Eppendorf 5810R型高速大容量台式冷冻离心机。

### 1.2 HPLC 条件

色谱柱: ODS C18(250 mm×4.6 mm i.d., 5 μm), 中国科学院兰州化学物理研究所色谱中心; 流动相: 水, 流速: 1 mL/min; 进样量 20 μL; 柱温: 室温; 检测器二极管阵列检测器(DAD); 检测波长: 205 nm。进样体积为 20 μL。

### 1.3 丙烯酰胺标准品分析

精确称取丙烯酰胺0.01 g, 用RO水配制成10 μg/mL标准溶液, 过0.45 μm膜以后分别稀释成0.01, 0.05, 0.1, 0.5和1 μg/mL, 用HPLC进行检测, 绘制标准曲线。

### 1.4 丙烯酰胺回收率测定

称取100 μg丙烯酰胺溶于10 mL RO水, 上样到固相萃取柱, 用10 mL甲醇将吸附到活性炭上的丙烯酰胺洗脱下来并收集用于HPLC分析。

### 1.5 固相萃取柱预处理

将活性炭置于烧杯中, 用RO水清洗5遍至清洗水澄清。将清洗干净的活性炭置于烘箱中60℃烘干。称1.5 g活性炭置于5 mL的固相萃取中, 先用5 mL甲醇清洗, 再用5 mL水清洗, 备用。

### 1.6 样品预处理

分别取20 g乐\*墨西哥鸡汁番茄味薯片(A)、可\*克香辣味薯片(B)和上\*佳田园薯片(C)和法式炸薯条, 加250 mL RO水用多功能植物搅拌机匀浆, 置于艾本德5810R型离心机12 100 r/min离心20 min, 取上清液置于分液漏斗中, 添加50 mL正己烷震荡5 min, 静置1 d分层, 收集下层水相, 取100 mL上样到预处理过的活性炭固相萃取柱, 用10 mL甲醇将丙烯酰胺洗脱出来, 收集洗脱液用0.45 μm膜过滤, 用于HPLC分析。每个样品重复测3次, 结果用平均值±标准差表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线及回收率

0.01 μg/mL丙烯酰胺标准品的保留时间为7.256 min, 峰面积为381.2 mAU\*s; 0.05 μg/mL丙烯酰胺标准品的保留时间为7.120 min, 峰面积为1 167.08 mAU\*s; 0.1 μg/mL丙烯酰胺标准品的保留时间为7.184 min, 峰面积为1 700.00 mAU\*s(图1); 0.5 μg/mL丙烯酰胺标准品的保留时间为7.101 min, 峰面积为9 833.41 mAU\*s; 1 μg/mL丙烯酰胺标准品的保留时间7.106 min, 峰面积为18 082.0 mAU\*s。以丙烯酰胺浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 结果如图2所示,  $y = 18 109x + 220.39$ ,  $R^2 = 0.997 9$ 。

活性炭固相萃取柱丙烯酰胺回收率的分析的HPLC分析图谱如图3所示。经计算, 丙烯酰胺的回收率为88.31%。

### 2.2 薯片测定结果

乐\*墨西哥鸡汁番茄味薯片(A)、可\*克香辣味薯片(B)和上\*佳田园薯片(C)丙烯酰胺的HPLC

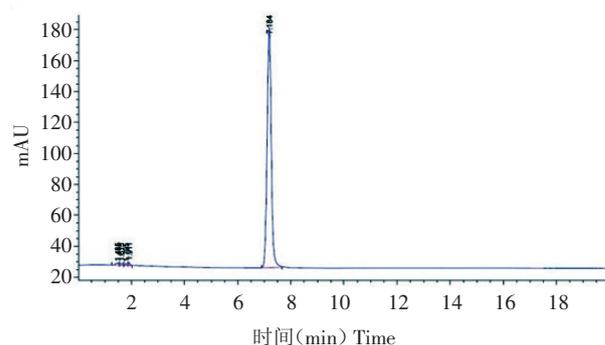


图1 丙烯酰胺标准品HPLC图谱(0.1 μg/mL)

Figure 1 HPLC chromatogram of acrylamide standard

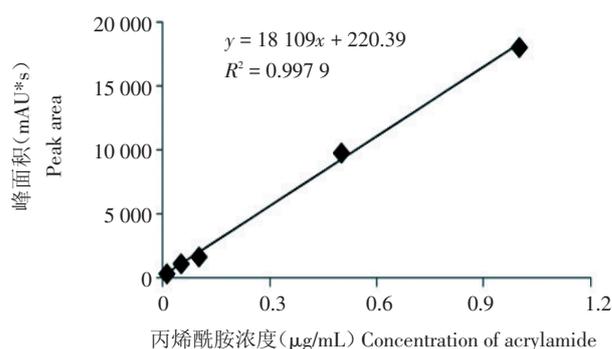


图2 丙烯酰胺标准曲线

Figure 2 HPLC chromatogram of acrylamide standard

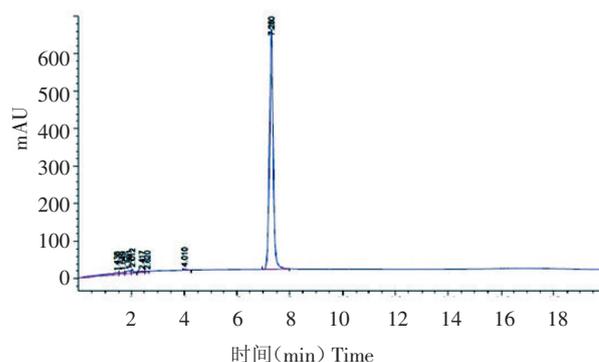


图3 丙烯酰胺回收率测定HPLC图谱

Figure 3 HPLC chromatogram for recovery rate of acrylamide standard

图谱分别如图4a、图4b和图4c所示。经计算, 3种薯片的丙烯酰胺含量分别为 $(15.53 \pm 0.22)$ ,  $(7.93 \pm 0.13)$ 和 $(7.52 \pm 0.07)$  μg/kg。

### 2.3 法式炸薯条测定结果

法式炸薯条分析结果的HPLC图谱如图5所示, 经计算, 该法式炸薯条的丙烯酰胺含量为

$(174.18 \pm 2.57)$  μg/kg。

与市售3种商品薯片相比, 该法式炸薯条当中的丙烯酰胺含量略高, 可能与油炸用油有关。通常, 薯片厂油炸用油一星期进行更换, 更换出来的油炸用油不再用于食品加工或生产, 可用于生产肥皂。长时间不进行更换的食品油炸用油,

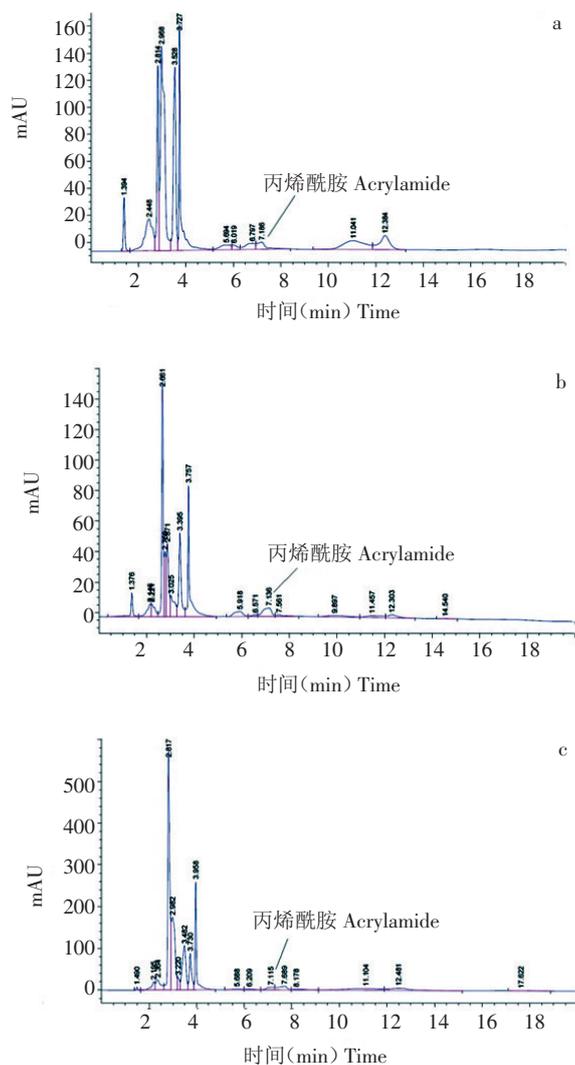


图4 3种商品薯片丙烯酰胺HPLC图谱

Figure 4 HPLC chromatogram of acrylamide of three commercial potato chips

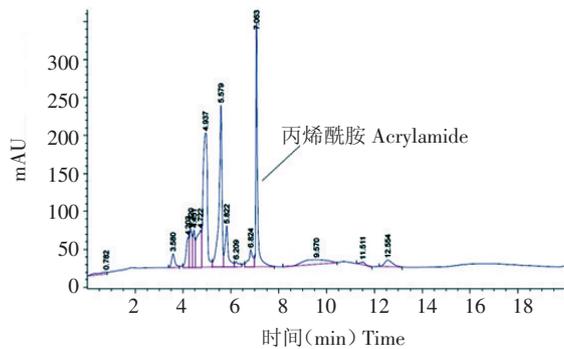


图5 法式炸薯条丙烯酰胺HPLC图谱

Figure 5 HPLC chromatogram of acrylamide of French fries

由于长时间高温加热, 以及油炸过程中掉入的食物碎屑, 可能存在丙烯酰胺含量高的风险。

### 3 讨 论

活性炭固相萃取柱丙烯酰胺回收率的分析是必不可少的, 在活性炭处理样品时有部分丙烯酰胺会吸附到活性炭上, 洗脱不下来, 本项研究的结果接近林奇龄等<sup>[2]</sup>报道平均回收率91.1%, 在回收率测定的过程中, 为了确保试验结果的准确性, 采用的丙烯酰胺标准品的浓度与待测样品的浓度接近比较合适。

Paul 等<sup>[5]</sup>报道薯片当中丙烯酰胺的含量为117~4 215  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 法式炸薯条当中丙烯酰胺的含量为59~5 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 本试验的薯片检测结果低于文献报道的最低值, 薯条的检测结果与文献报道相比较低, 均属于较为安全的产品。

这些市售商品薯片有可能在加工过程中对丙烯酰胺的生成进行了控制, 控制马铃薯加工产品当中丙烯酰胺含量的方法有4种<sup>[6]</sup>:

(1)控制原料, 丙烯酰胺是由天冬酰胺和还原糖高温反应生成的, 马铃薯块茎当中的天冬酰胺含量为110~529  $\text{mg}/100\text{g}$ <sup>[7]</sup>, 还原糖(葡萄糖+果糖)相对于天冬酰胺含量低, 因此只要选用还原糖含量低的原料即可减少加工产品丙烯酰胺的含量<sup>[8]</sup>;

(2)加工工艺控制, 降低pH值、降低热加工温度以及缩短热加工时间<sup>[9]</sup>, 这种处理方式可能会牺牲加工产品的风味;

(3)使用食品添加剂, 甘氨酸(与天冬酰胺竞争还原糖), 缺点是生成烷基吡嗪对风味造成影响<sup>[10]</sup>; 二价阳离子如 $\text{CaCl}_2$ , 可以抑制中间产物Schiff碱的生成<sup>[11]</sup>。还有一些抗氧化剂, 如在油炸用油中添加迷迭香也能降低丙烯酰胺的生成<sup>[12]</sup>;

(4)酶处理, 在马铃薯加工行业最有前景的抑制产品丙烯酰胺生成的酶即为天冬酰胺酶(EC 3.5.1.1), 天冬酰胺酶能将天冬酰胺水解成天冬氨酸并释放出氨气, 水解部位为天冬酰胺侧链的酰胺基。天冬酰胺酶可以在不牺牲热加工食品风味的前提下减少丙烯酰胺的生成<sup>[6]</sup>。

活性炭固相萃取-高效液相色谱检测结果表明, 3种商品薯片和市售法式炸薯条的丙烯酰胺

含量均低于或接近文献报道的最低值, 属于较安全的马铃薯加工产品。法式炸薯条的丙烯酰胺含量略高于3种商品薯片, 可能跟零售商最后一步油炸用油使用时间较长有关。

### [ 参 考 文 献 ]

- [ 1 ] Tareke E, Rydberg P, Karlsson P, *et al.* Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(17): 4998-5006.
- [ 2 ] 林奇龄, 欧仕益, 欧云付. 活性炭固相萃取-高效液相色谱联用分析食品中的丙烯酰胺 [J]. *食品工业科技*, 2005(6): 172-173.
- [ 3 ] 林奇龄, 欧仕益, 黄才欢, 等. 几种添加剂对热加工食品中丙烯酰胺产生的影响 [J]. *食品科技*, 2005(3): 53-55.
- [ 4 ] 欧仕益, 张玉萍, 黄才欢, 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.
- [ 5 ] Paul V, Ezekiel R, Pandey R. Acrylamide in processed potato products: progress made and present status [J]. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2016, 38(12): 276.
- [ 6 ] Xu F, Oruna-Concha M J, Elmore J S. The use of asparaginase to reduce acrylamide levels in cooked food [J]. *Food Chemistry*, 2016, 210: 163.
- [ 7 ] 曾凡逵, 周添红. 马铃薯能生食吗? [J]. *中国马铃薯*, 2013, 27(6): 374-378.
- [ 8 ] Elmore J S, Briddon A, Dodson A T, *et al.* Acrylamide in potato crisps prepared from 20 UK-grown varieties: Effects of variety and tuber storage time [J]. *Food Chemistry*, 2015, 182: 1-8.
- [ 9 ] Palazoglu T K, Gökmen V. Reduction of acrylamide level in French fries by employing a temperature program during frying [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(15): 6162-6166.
- [ 10 ] Bräthen E, Knutsen S H. Effect of temperature and time on the formation of acrylamide in starch-based and cereal model systems, flat breads and bread [J]. *Food Chemistry*, 2005, 92(4): 693-700.
- [ 11 ] Gökmen V, Şenyuva H Z. Acrylamide formation is prevented by divalent cations during the Maillard reaction [J]. *Food Chemistry*, 2007, 103(1): 196-203.
- [ 12 ] Becalski A, Lau B P Y, Lewis A D, *et al.* Acrylamide in foods: Occurrence, sources, and modeling [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(3): 802-808.