

油炸食品中丙烯酰胺的安全性分析

程 静

(国家农副加工食品监督检验中心, 安徽国家农业标准化与监测中心, 合肥, 230022)

摘 要 阐述了食品中丙烯酰胺产生的机理, 丙烯酰胺形成的主要原因, 食品中丙烯酰胺的主要分析方法, 对丙烯酰胺的毒理学和食用含有丙烯酰胺食品的风险进行了讨论, 并提出了相关的安全性对策措施。

关键词 丙烯酰胺, 食品, 检测, 安全性分析

食品是人类赖以生存和发展的物质基础。随着人们生活水平的提高, 对食品质量安全要求的呼声越来越高。近 1 年来, 食品安全事件时有发生, 苏丹红、丙烯酰胺、孔雀石绿等一系列事件使国内外一批知名食品企业相继陷入“安全危机”的困境之中。食品安全问题直接关系人民身体健康和生命安全, 已越来越引起社会各界的广泛关注。目前全球食品安全形势不容乐观, 主要表现为食源性疾病不断上升, 恶性食品污染事件接连出现, 食品生产加工新技术与新工艺带来的食品贸易纠纷不断增长。食品的安全性问题已成为人们日益关注的热门话题。

2002 年 4 月 24 日, 瑞典国家食品管理局 (SNFA) 在其官方网站上首先公布了瑞典斯德哥尔摩大学的科学家在研究谷物类食物 (如面粉、土豆等) 烹饪方法的影响时发现, 某些油炸或焙烤的淀粉类食品中丙烯酰胺 (acrylamide) 的含量较高, 并指出淀粉类食品经过 120℃ 以上的高温加工后, 丙烯酰胺的含量会大大超出食品安全标准, 长期食用此类食品可导致癌症。这一研究发现立即引起了公众媒体的极大关注。这是首次从食品中检出高含量的丙烯酰胺。同年 5 月 17 日英国食品标准局 (FSA) 在其官方网站上也发布了类似的研究结果。紧接着 6 月 6 日挪威国家食品管理局 (NFA) 同样也发布申明证实了瑞典的研究结果。

由于丙烯酰胺是一种水溶性的神经毒性物质, 对齧齿动物具有致癌性, 国际癌症研究机构 (IARC) 已将其归为对人类很可能具有潜在致癌性的物质。所以该研究结果现已引起包括欧盟、FAO/WHO、美国谷物化学家协会 (AACC)、FDA、美国食品工艺师协会 (IFT) 等国际组织在内的广泛关注。最近, FDA 也开始研发能提供可靠数据的食品中丙烯酰胺含量的分析方法。

我国一些传统的油炸淀粉类食品中是否也存在丙烯酰胺含量过高的问题? 本文将对国内外有关油炸或焙烤马铃薯等高淀粉含量类食品中丙烯酰胺形成机制、丙烯酰胺含量检测方法、丙烯酰胺毒理性分析等研究结果作一综述。

1 丙烯酰胺的形成机制

1.1 丙烯酰胺性质

丙烯酰胺 (acrylamide) 系结构简单的小分子化合物, 是聚丙烯酰胺合成中的化学中间体 (单体), 结构式为 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ 。丙烯酰胺纯品为白色晶体, 相对分子质量 71.08, 比重 1.122, 熔点 84.7℃, 可溶解于水、甲醇、乙醇、乙酸乙酯及丙酮等极性溶剂, 不溶于庚烷和苯。在加热至熔点时 (84.7℃) 或在紫外线照射下很容易聚合, 在酸性溶液中稳定, 在碱性溶液中易分解。丙烯酰胺晶体在室温下稳定, 热熔或与氧化剂接触时可以发生剧烈的聚合反应。丙烯酰胺属中等毒性, 对各类动物均有不同程度的神经毒作用。根据近年对动物进行的试验, 丙烯酰胺被认为是一种致癌物质。

1.2 丙烯酰胺在食品中的发现

2002 年 4 月, 瑞典国家食品管理局 (NFA) 及瑞典斯德哥尔摩大学研究人员率先公布了他们的研究成果, 首先发现多种食品中含有丙烯酰胺, 特别是高淀粉含量食品在高温加工过程中会产生大量的丙烯酰胺, 如油炸马铃薯条、法式油炸马铃薯片、谷物、饼干、面包等中丙烯酰胺的含量较高, 均大大超过 WHO 制定的饮用水水质标准 (0.5 μg/L) 中丙烯酰胺限量。继瑞典科学家公布了研究结果之后, 挪威、瑞士、英国、美国、加拿大、澳大利亚、日本等国也分别进行了研究并公布了相似的检测结果, 从而使瑞典科学家的研究结果得到了确认。以上研究结果表明, 食物早在人类学会使用火的旧石器时代就已经受到了丙烯酰胺的污染, 只是到有了现代分析测试技术手段

第一作者: 大学毕业, 高级工程师。

收稿日期: 2006-01-18

后的今天才知道而已。这是在过去几年内自从发现酱油中痕量危险污染物氯丙醇后,人类为保护自身食品安全方面又一重要发现。

1.3 丙烯酰胺形成机理

食品中丙烯酰胺是如何产生的?以往在瑞典国家食品局的报告发表前人们对它产生的条件与生成机理了解甚少,但是,随着油炸食品中丙烯酰胺的发现,科学家加快了对其生成机理的研究进程。近几年来,国内外已有大量相关的食品中丙烯酰胺研究报告发表,基本上认为:还原糖、游离氨基酸、加热温度是生成丙烯酰胺的三大主要因素。食品产业界也希望从这些结论中,能找到控制食品中丙烯酰胺生成的办法。

科学家的研究结果表明,在食品中由于有葡萄糖等还原糖与天冬酰胺等游离氨基酸以及其他小分子物质的存在下,在 100℃ 以上温度条件下可发现有丙烯酰胺生成,且反应温度在 175℃ 左右时丙烯酰胺生成量最大。

1.3.1 温度变化对丙烯酰胺形成的影响

研究表明,丙烯酰胺生成量依存于温度变化。在将天冬酰胺与葡萄糖等量混合后生成丙烯酰胺的实验中,可观察到反应温度对丙烯酰胺生成量有影响。在 100℃ 以上时丙烯酰胺开始生成,在 175℃ 左右丙烯酰胺的生成量最大,而在 185℃ 时丙烯酰胺含量开

始减少,这也表明丙烯酰胺最适宜生成的温度区域为 120~175℃。淀粉类食物如马铃薯在较低温度(5℃ 以下)条件下贮藏时,马铃薯中的一部分淀粉会转变为还原糖,如用这种马铃薯去作煎炸处理,食品色泽会马上变深,且生成的丙烯酰胺量会急剧增加。但是,若采用水煮和汽蒸的烹调方式时,则没有丙烯酰胺生成。

研究还表明,对用于油炸马铃薯片的土豆等,在加工前应避免在低温中贮藏,通常最好要在 10℃ 左右或较高温度中贮藏,这样可抑制还原糖的产生,从而减少马铃薯在油炸中丙烯酰胺的生成。

1.3.2 食品中丙烯酰胺生成的化学机理

众所周知,在食品加工、贮藏的过程中,氨基酸等中的氨基($-\text{NH}_2$)与还原糖等中的羰基($>\text{C}=\text{O}$)进行反应,这里称之为美拉德反应(Maillard reaction),这是食品产生褐色变化的原因,它对食品香味的生成和物理性质的变化等食品品质起着重要的作用。美拉德反应是食品在烹调加工中,对有关食品色、香、味的变化有重要作用的反应。最终生成的褐色物质叫做蛋白黑素(melanoidin)。国外科学家发表的科学研究报告中,详细说明了诸如马铃薯和谷类等淀粉类食物中作为主要氨基酸之一天冬酰胺(Asparagine),通过美拉德反应生成丙烯酰胺的过程。

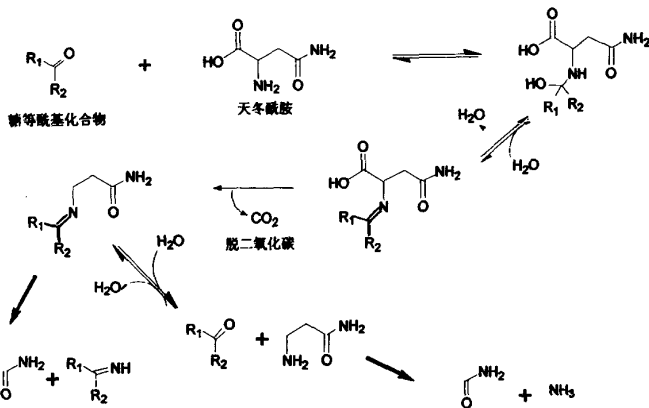


图1 食品中丙烯酰胺生成机理

丙烯酰胺主要是因为高碳水化合物、低蛋白质的植物性食物在加热(120℃ 以上)烹调过程中形成的。120~175℃ 为生成的最佳温度,而在食品加工前检测不到丙烯酰胺;在较低温度下加工,如用水煮时,丙烯酰胺的水平相当低。水含量也是影响其形成的重要因素,特别是烘烤、油炸食品最后阶段水分减少、表面温度升高后,其丙烯酰胺形成量更高;但咖啡除外,在

烘烤后期反而下降。丙烯酰胺的主要前体物为游离天门冬氨酸(土豆和谷类中的代表性氨基酸)与还原糖,二者发生 Maillard 反应生成丙烯酰胺。食品中形成的丙烯酰胺比较稳定;但咖啡除外,随着贮存时间延长,丙烯酰胺含量会降低。

2 丙烯酰胺的毒性及危险性评价

作为一种广泛应用的化工原料,已有大量资料证明丙烯酰胺为致癌性物质,并能引起神经损伤,具有中等毒性。常人每天允许的最大暴露量不超过 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$,鼠一次口服量 LD_{50} 0.7 g/kg。皮肤接触可致中毒,症状为红斑、脱皮、眩晕、动作机能失调、四肢无力等。在食品中检测出丙烯酰胺之前,饮水和吸烟是人们已知的获取丙烯酰胺的主要途径。WHO 和欧盟曾分别规定饮水中丙烯酰胺限量值为 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$,该数据可为食品中丙烯酰胺危险度评价提供参考。

危险度评价是综合分析人群流行病学调查、毒理学试验、环境监测和健康监护等多方面研究资料的基础上,对化学毒物损害人类健康的潜在能力做定性和定量的评估,对评价过程中存在的不确定性进行描述与分析,进而判断损害可能发生的概率和严重程度,一般由危害认定、剂量-反应关系评价、接触评定和危险度特征分析 4 个部分组成。根据目前的研究进展,对丙烯酰胺作确切的危险度评价还比较困难,其一是检测数据的有效性和分析方法的质量存在疑义,其二是无充足的流行病学资料以获得其相对危险度。

3 丙烯酰胺分析技术进展

食品中丙烯酰胺含量的检测方法目前国际上一般采用气相色谱-质谱法(GC-MS)与液相色谱-串联质谱联用新技术(LC-MS-MS)。但对食品中丙烯酰胺含量分析方法的研究仍在进一步发展与完善。

3.1 气相色谱-质谱法(GC-MS)

2002 年 3 月瑞典斯德哥尔摩大学最早宣布了食物中丙烯酰胺的测试数据,使用溴化 GC-MS 分析方法。

气相色谱-质谱法(GC-MS)分析步骤为:将样品提取后的提取物中的丙烯酰胺经溴化衍生生成 2,3-二溴丙烯酰胺,然后进气相色谱分离,用质谱法检测,内标定量,检测限可达到 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该法灵敏度高、专一性好,但是食品样品的前处理及溴化加成反应比较麻烦。

3.2 液相色谱串联质谱法(LC-MS-MS)

瑞典国家食品管理局(NFA)为增加样品分析量提出了建立液相色谱串联质谱(LC-MS-MS)分析方法,先向试样中加进有同位素标记的丙烯酰胺再与待测组分同时提取。

液相色谱串联质谱法(LC-MS-MS)是一种液相色谱-串联质谱联用新技术,在化学结构鉴定方面可信度很高,必要时提取物进样分析前用正己烷脱脂。

液相色谱-串联质谱法(LC-MS-MS)测定条件为:采用 Hypercarb 液相色谱柱,流动相为质量分数 0.1% 醋酸水溶液,进样量 50 μL ,电喷雾(ESI)离子源,正离子方式检测,转化 m/z 72 为 55,用甲基丙烯酰胺(methacrylamide)作内标物内标定量。

由于该方法最近才用于分析食品中的丙烯酰胺,所以利用该方法测定食品中丙烯酰胺含量的验证工作正在进行中。

英国 CSL 受英国食品标准局(FSA)委托验证了瑞典的研究结果,于 2002 年 5 月也同样公布了他们的检验结果和分析方法。

GC-MS 法:CSL 采用了 Castle 的方法,溴化加成前提提取物预先用正己烷脱脂。

LC-MS-MS 法:Hypercarb 液相色谱柱,0.1% 乙酸钠水溶液为流动相,进样 50 μL ,内标法定量。质谱用电喷雾离子源(electrospray Ionization),正离子方式检测,将 m/z 72 转化为 m/z 55 该方法实际应用时仅为半定量,CSL 仍在验证。

WHO/FAO 的专家研讨会认同了 GC-MS 和 LC-MS-MS 两种分析方法,确认了前者的检出限为 0.005 ~ 0.010 mg/kg 。后者为 0.020 ~ 0.050 mg/kg 。认为 2 种方法的分析结果有较好的相似性。

3.3 有关食品中丙烯酰胺含量

丙烯酰胺的形成与加工烹调方式、温度、时间、水分等有关。因此不同食品加工方式和条件不同,其形成丙烯酰胺的量有很大不同,即使不同批次生产出的相同食品,其丙烯酰胺含量也有很大差异。国内外科研机构通过研究得出有关食品中丙烯酰胺含量如表 1 所示。

表 1 不同食品中丙烯酰胺的含量(24 个国家的数据)

食品种类	样品数	均值 $/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大值 $/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
谷类	3 304	343	7 834
水产	52	25	233
肉类	138	19	313
乳类	62	5.8	36
坚果类	81	84	1 925
豆类	44	51	320
根茎类	2 068	477	5 312
煮马铃薯	33	16	69
烤马铃薯	22	169	1 270
炸马铃薯片	874	752	4 080

续表 1

食品种类	样品数	均值	最大值
		$/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
炸马铃薯条	1 097	334	5 312
冻马铃薯片	42	110	750
糖、蜜(巧克力为主)	58	24	112
蔬菜	84	17	202
煮、罐头	45	4.2	25
烤、炒	39	59	202
咖啡、茶	469	509	7 300
咖啡(煮)	93	13	116
咖啡(烤、磨、未煮)	205	288	1 291
咖啡提取物	20	1 100	4 948
咖啡、去咖啡因	26	668	5 399
可可制品	23	220	909
绿茶(烤)	29	306	660
乙醇饮料	66	6.6	46

4 安全性分析

丙烯酰胺为致癌物质,这一发现无疑给人们带来了新的恐慌,因为以往尚无人怀疑自己每天吃的食物中含有这种强致癌物质。许多研究者称,虽然 WTO 和联合国粮农组织(FAO)都对此给予了高度重视,但没有一位专家肯定地告诫人们哪些食品丙烯酰胺含量高,应立即停止食用。况且,有关丙烯酰胺危险的证据,主要来自大剂量动物(大鼠和小鼠)实验结果,不能直接用于人类,仅凭有限的动物试验就下一个轰动性的结论,还为时过早。迄今,有关专家只分析了 200 余种食品,同时,很难确定食用多少量的丙烯酰胺对人才会有危险。目前的相关报道也特别强调淀粉类食品,油煎、烤箱烘焙、油炸马铃薯和谷类制品等限制条件。因此,有关专家认为,人们没有理由对此过度恐慌。

面对这一新的发现,一些世界医疗卫生和食品专家告诫人们,丙烯酰胺对动物来说是一种致癌物,对

人来说也可能是致癌物。

5 结 论

大量的研究表明,丙烯酰胺为潜在性致癌物质,其危害较大。因此,就降低丙烯酰胺摄入量而言,建议人们少吃煎炸和烘烤食品,少食向炸马铃薯条之类的西式快餐以及含糖量高的食品,多食新鲜蔬菜和水果。可以通过降低烹调的温度和缩短烹调的时间,来减少有关食品中的丙烯酰胺的含量,从而可以达到预防的目的。建议食品生产加工企业,改进食品加工工艺和条件,研究减少食品中丙烯酰胺的可能途径,探讨优化我国工业生产、家庭食品制作中食品配料、加工烹饪条件,探索降低乃至可能消除食品中丙烯酰胺的方法。作为普通的消费者,增强食品安全意识,保持自己的身体健康极为重要。

近年来食品中丙烯酰胺的研究是科学界、食品化学、食品安全领域研究工作的一个热点。

参 考 文 献

1 Swedish National Food Administration Acrylamide is formed during the preparation of food and occurs in many foodstuffs [EB/OL]. <http://www.slv.se/>

2 吴永宁.现代食品安全科学[M].北京:化学工业出版社,2005

3 Guidelingsfordrinkingwaterquality, 2nded. Geneva, WHO, 1993. p. 72. <http://www.who.int/water-sanitation-health/GDWQ/Chemicals/Acrylamidesum.htm>

4 Mottram D S, Wedzicha B L, Dodson A T. Acrylamide is formed in the Maillardreaction[J]. Nature, 2002, 419:448 ~449

5 Stadler R H, Blank I, Varge N, et al. Acrylamide from Maillard reaction products[J]. Nature, 2002, 419: 449 ~ 450

Food Safety Analysis of the Acrylicamide in Fries

Cheng Jing

(National Agriculture Vice- Processing Food Surveillance Test Center, Anhui Province
Institute of Product Quality Supervision Inspection, Hefei 230022, China)

ABSTRACT The mechanism and the main reason of forming acrylic amide in foods was studied, the analysis method, the toxicology and edible risk were also investigated, the related safety control method was proposed.

Key words acrylic amide, food, determination, secure analysis