

外源添加剂对油炸薯条中丙烯酰胺抑制作用研究

李金旺, 于帆, 唐清华, 徐志祥

(山东农业大学食品科学与工程学院, 山东 泰安 271018)

摘要:采用不同种类、不同浓度的添加剂对油炸薯条进行前处理,探索控制油炸薯条中丙烯酰胺的方法。用绿茶、大蒜浸提液等四种添加剂浸泡薯条后高温油炸,用气相色谱—电子捕获检测器(GC-ECD)方法进行定性定量分析。结果表明:四种添加剂均能有效抑制丙烯酰胺的产生;当绿茶浸提液添加量为5 g/100 mL,浸泡时间为60 min,对丙烯酰胺抑制率达到49.53%。

关键词:丙烯酰胺;油炸薯条;添加剂;气相色谱—电子捕获检测器(GC-ECD)

中图分类号:TS 207.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)02-0061-04

Effect of inhibition of additives on the acrylamide in chips

LI Jin-wang, YU Fan, TANG Qing-hua, XU Zhi-xiang

(College of Food Science & Engineering, Shandong Agricultural University, Taian Shandong 271018)

Abstract: In order to find a way to inhibit formation of acrylamide during deep frying chips, four additives such as green tea and garlic with different levels were used to soak potato strips before frying. The acrylamide in chips was quantitatively and qualitatively analyzed by GC-ECD. The results showed that all of the four additives had inhibition on acrylamide formation. The inhibition rate of green tea reached 49.53% when the concentration was 5 g/100 mL and soaked for 60 min.

Key words: acrylamide; chips; additives; GC-ECD

丙烯酰胺(acrylamide)是合成化工产品聚丙烯酰胺的前体物质,由于其生殖毒性、神经毒性、遗传毒性以及致癌等毒性^[1],1994年国际癌症研究机构将其列为2类致癌物^[2]。2002年4月瑞典国家食品管理局(NFA)和斯德哥尔摩大学首次发现富含淀粉的薯条、饼干、面包等食物在经受高温油炸或烧烤时会生成丙烯酰胺^[3]。人们可通过日常饮食摄入,会导致体内累积大量的丙烯酰胺^[4-6]。因此,如何控制高温热加工过程中丙烯酰胺的产生,已成为研究的热点。

近年来,国内外对食品中丙烯酰胺的控制进行了大量研究,并在抑制丙烯酰胺形成研究方面取得一定进展。章宇^[7]等采用生物黄酮抑制丙烯酰胺并研究其量效、构效关系以及作用机理。Yuan^[8]等研究了抗坏血酸和大蒜素在天冬酰胺/葡萄糖和天

冬酰胺/果糖模型中对丙烯酰胺的作用。Shin^[9]等分别研究了牛磺酸在天冬酰胺/葡萄糖水溶液模型和油炸土豆片模型中的作用,发现牛磺酸在油炸土豆片模型中抑制丙烯酰胺的效果显著,但牛磺酸浓度与丙烯酰胺的抑制率并没有关系。Demirok^[10]等人采用绿茶提取液浸泡鸡腿和鸡翅并结合微波预处理的方法,研究其对油炸后鸡腿和鸡翅中的丙烯酰胺生成量的影响。实验证明绿茶提取物能抑制丙烯酰胺含量,是一种高效、实用的缓解食品中丙烯酰胺生成的添加剂。

本研究探索绿茶浸提液、大蒜提取液等外源添加剂对薯条中丙烯酰胺生成的抑制作用,从而为高温热处理食品中丙烯酰胺的调控提供一定的理论依据,对保障人类健康具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜马铃薯:山东泰安当地农贸市场;大蒜:苍山大蒜;绿茶:泰安茶叶批发市场;鲁花生油:山东

收稿日期:2014-09-29

基金项目:泰安市科技计划项目(20123064),国家大学生创新训练项目(201310434024)。

作者简介:李金旺,1991年出生,男,在读硕士。

通讯作者:徐志祥,1973年出生,男,副教授。

泰安市银座购物中心。2,3-二溴丙酰胺:天津市大茂化学试剂厂;溴化钾、溴酸钾、乙酸乙酯、无水硫酸钠、硫代硫酸钠(均为分析纯):天津开通化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

GC-2010 气相色谱仪(配有电子捕获检测器):日本岛津公司;极性毛细管柱(30 m×0.3 mm, 0.25 μm, RTX-WAX):美国瑞斯泰克公司;SB-4200 超声波振荡器:宁波新芝生物科技股份有限公司;涡流混合器:海门市其林贝尔仪器制造有限公司;AL-104 电子天平:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的绘制

准确配制浓度为1、5、10、50、100、500、1 000、10 000 μg/L 的丙烯酰胺标准溶液。取5 mL 标准液,加入1 mL H₂SO₄(10%, V/V),4 ℃下预冷15 min,然后加入1 mL KBrO₃(0.1 mol/L)和1.5 g 固体 KBr,涡流混合均匀后4 ℃反应150 min;取出后加入1 mL 0.1 mol/L Na₂S₂O₃终止衍生反应;加入10 mL 乙酸乙酯,提取三次,合并萃取液;取34 mL 乙酸乙酯上清液无水硫酸钠脱水后进行气相色谱分析;以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

1.3.2 气相色谱条件

进样量:1 μL(分流比10:1);载气及气流速度:氮气,1 mL/min;进样口温度:225 ℃;检测口温度:250 ℃;程序升温操作:110 ℃保留1 min;然后以25 ℃/min 的速度升至180 ℃,保留2 min;再以2 ℃/min 的速度升至190 ℃,最后以25 ℃/min 的速度升至240 ℃并保留6 min。

1.3.3 马铃薯条的制备

将新鲜的马铃薯去皮,切成均匀的长条(8 mm ×8 mm ×60 mm),备用。

1.3.4 绿茶浸提液的制备

分别称取5、7.5、10 g 绿茶,按料液比1:20(质量比)加入蒸馏水,70 ℃水浴加热60 min,过滤,得到绿茶浸提液。

1.3.5 大蒜浸提液的制备

分别称取0.05、0.5、5 g 大蒜,切碎后按料液比1:20(质量比)加入蒸馏水,25 ℃水浴加热60 min,过滤,得大蒜浸提液。

1.3.6 添加剂对薯条的处理及评价

1.3.6.1 不同添加剂浸提实验设计

参考有关文献^[11-15],添加剂为 NaCl、NaHCO₃、绿茶浸提液、大蒜浸提液,浓度及浸泡时间如表1所示。

表1 浸泡实验设计

添加剂种类	浓度			浸泡时间 /min
NaCl 溶液	0.05 mol/L	0.15 mol/L	0.25 mol/L	60
NaHCO ₃ 溶液	0.05 mol/L	0.15 mol/L	0.25 mol/L	60
绿茶浸提液	5 g/100 mL	7.5 g/100 mL	10 g/100 mL	60
大蒜浸提液	5 g/L	0.5 g/L	0.05 g/L	60

1.3.6.2 薯条的加工处理

将马铃薯条分别用不同浓度的添加剂水溶液浸泡,对照组置于水中浸渍,沥干后油炸至金黄色(油温160 ℃,油炸5 min),沥油冷却后将其研磨成粉末状。

准确称取3.0 g 薯条粉末,置于15 mL 离心管中;然后加入10 mL 正己烷,超声振荡10 min,去除上清液。加入8 mL 2 mol/L NaCl 溶液,超声萃取20 min,10 000 r/min 离心15 min。将上清液移至15 mL 离心管中,再次加入7 mL NaCl 溶液,然后重复上述提取、衍生和萃取过程。合并萃取液并定容至15 mL。取5 mL 提取液加到试管中,进行溴化处理及萃取,气相色谱分析。

1.3.6.3 油炸薯条的感官评定

采用评分检验法进行感官评定。随机选择10位志愿者,对不同处理的油炸薯条从颜色、风味和质地三方面进行评分。油炸薯条的感官评分标准如表2所示。

表2 油炸薯条的感官评定标准

评分指标	评分级别	评分标准
颜色	4-5分	自然的浅黄色或金色,基本无斑点。
	2-3分	颜色深黄色或浅褐色,有一定的斑点。
	0-1分	颜色发黑,有较多斑点。
风味	4-5分	有土豆特有的清香风味,回味略甜,无异味。
	2-3分	有土豆特有的清香风味,但香气较淡,有一定异味。
	0-1分	无土豆特有的清香风味或有不良气味,带苦味。
质地	4-5分	口感酥脆,质地均匀,表面持油少。
	2-3分	口感较脆,质地均匀,表面持油较多。
	0-1分	口感不脆,质地不均匀。

2 结果与分析

2.1 添加剂对油炸薯条中丙烯酰胺含量的影响

2.1.1 对油炸薯条感官评价影响

对实验组与对照组进行感官评价,结果见表3。

从表可以看出,由于新鲜马铃薯含水量较高,且没有经过冻干处理,油炸薯条的质地较柔软。NaHCO₃溶液浸提过的薯条口味较差;0.15% NaCl处理的薯条咸度适中,而0.25% NaCl处理的薯条则咸味过重;0.5 g/L的大蒜浸提液处理的薯条有轻微蒜香味,而处理浓度为5 g/L时薯条的蒜味较重;经绿茶处理的薯条有怡人的茶香,且随着添加浓度的增大,茶香味增强;以7.5g/100 mL添加量薯条综合评分最高。

表3 经添加剂处理的油炸薯条的感官评价

	颜色(5分)	风味(5分)	质地(5分)	总分(15分)
0.05% NaCl	5	3	3	11
0.15% NaCl	5	4	3	12
0.25% NaCl	5	3	3	11
0.05% NaHCO ₃	4	2	3	9
0.15% NaHCO ₃	3	2	3	8
0.25% NaHCO ₃	4	2	3	9
绿茶 5 g/100 mL	5	4	3	12
绿茶 7.5g/100 mL	5	5	3	13
绿茶 10 g/100 mL	5	4	3	12
大蒜 5 g/L	4	3	3	10
大蒜 0.5 g/L	4	4	4	11
大蒜 0.05 g/L	4	3	3	10
对照组	3	3	3	9

2.1.2 添加剂对油炸薯条中丙烯酰胺抑制作用

表4 不同添加剂对丙烯酰胺的抑制作用

添加剂种类	浓度	丙烯酰胺含量/(μg/kg)	抑制率/%
NaCl	0.05 mol/L	324.72	44.61
	0.15 mol/L	505.92	13.70
	0.25 mol/L	543.50	7.29
NaHCO ₃	0.05 mol/L	435.40	25.73
	0.15 mol/L	465.47	20.60
	0.25 mol/L	513.95	12.33
绿茶浸提液	5 g/100 mL	301.74	49.53
	7.5 g/100 mL	335.39	42.79
	10 g/100 mL	354.62	39.51
大蒜浸提液	5 g/L	358.60	38.83
	0.5 g/L	324.37	44.67
	0.05 g/L	303.38	48.25
水对照		586.24	

不同添加剂浸泡处理后,油炸薯条中丙烯酰胺含量见表4。可以看出,NaCl、NaHCO₃、绿茶和大蒜浸提液均能降低油炸薯条中丙烯酰胺含量。在0.05%~0.25%的浓度范围内,NaCl、NaHCO₃和绿茶浸提液的抑制效果均随浓度的增大而减弱;而大蒜浸提液对丙烯酰胺的抑制效果随着浓度的增加而

增强。绿茶浸提物对薯条中丙烯酰胺的抑制作用,可能是其中茶多酚等抗氧化活性成分在一定程度上阻止了丙烯醛的氧化作用;而大蒜浸提物抑制丙烯酰胺的形成主要是所含有的大蒜素等含硫化合物作用。在本研究中,以5 g/100 mL的绿茶浸提液抑制效果最佳。

2.1.3 浸泡时间和添加浓度优化

以绿茶浸提液为抑制剂,对浸泡时间和浸提液浓度进行优化。以油炸薯条中丙烯酰胺的含量作为响应值,以绿茶添加量和浸泡时间作为两个因素,应用Design - Expert 8.0.5b软件,采用Central Composite Design(CCD)进行试验设计,模型采用2因素3水平,其中中心点重复3次用于估计试验误差,每个因素的水平为-1,0,1(编码值),见表5。

表5 响应面试验设计因素与水平

因素	水平			
	1	-1	0	
绿茶添加量/(g/100 mL)	A	3	5	7
浸泡时间/min	B	60	90	120

表6 RSM 实验设计及丙烯酰胺生成量

序号	添加量/(g/100 mL)	时间/min	丙烯酰胺含量/(μg/kg)
1	3	90	373.22
2	7	90	307.11
3	3	120	258.45
4	5	60	327.96
5	5	90	252.30
6	5	120	215.40
7	5	90	249.95
8	7	60	391.90
9	3	60	473.11
10	7	120	302.00
11	5	90	307.46

进行响应面试验,并对经浸泡处理的油炸薯条中丙烯酰胺含量进行测定,结果如表6所示。

利用Design - Expert 8.0.5b软件建立响应值与各因素之间的回归模型,得到的回归方程分别是: $Am = 266.87 - 17.30A - 69.52B + 31.19AB + 77.85A^2 + 9.37B^2$ 。回归方程的方差分析可知,模型的P值=0.005 < 0.01,说明该回归方程模型为极显著;失拟值=0.7468 > 0.05说明失拟值不显著; $R^2_{Adj} = 0.8743$ 说明这个回归方程可以较好地描述各因素与响应值之间的真实关系,可以用回归方程来预测实际的试验结果(表7)。F值大小代表着各因素对试验响应值的影响程度,由表7中F值可知对丙烯酰胺影响作用浸泡时间 > 绿茶添加量。

表7 RSM 变量方差分析

方差来源	SS	DF	MS	F 值	P 值	
model	52 514.51	5	10 502.9	14.91	0.005	极显著
A	1 794.7	1	1 794.7	2.55	0.171 3	
B	28 998.18	1	28 998.18	41.18	0.001 4	极显著
AB	3 891.26	1	3 891.26	5.53	0.065 5	显著
A ²	15 354.72	1	15 354.72	21.8	0.005 5	极显著
B ²	222.32	1	222.32	0.32	0.598 4	
Residual	3 520.93	5	704.19			
Lack of Fit	1 402.41	3	467.47	0.44	0.748 6	不显著
Pure Error	2 118.52	2	1 059.26			
Cor Total	56 035.44	10				
R ²	0.937 2	R ² _{Adj}	0.874 3			

响应面生成曲线 3D 图,各因素与响应值所构成的三维空间的曲面图,可反映各因素对其响应值的影响(图 1)。曲线越陡峭,表明该因素对响应值的影响越大。由图 1 可知随浸泡时间的延长丙烯酰胺的含量逐渐减少,随绿茶添加量的增加丙烯酰胺呈现先减少后增加的趋势。

由回归方程直接进行求解得到最优的试验条件为:绿茶浸提液添加量为 4.82 g/100 mL,浸泡时间为 120 min,丙烯酰胺的生成量 206.10 μg/kg,抑制率为 64.84%。然而浸泡时间过长会影响薯条的脆度和质感,因此选择浸泡时间为 60 min。考虑到实验的可行性,绿茶浸提液的添加量为 5.0 g/100 mL。在此条件下丙烯酰胺的生成量为 301.74 μg/kg,抑制率为 49.53%。

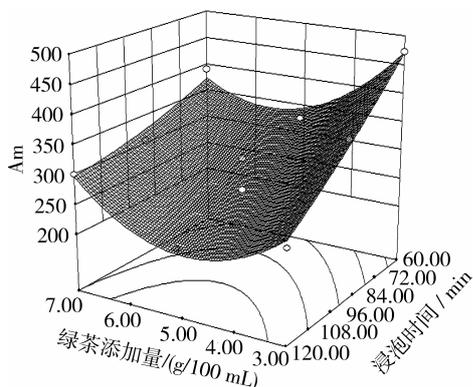


图1 绿茶添加量和浸泡时间的响应面图

3 结论

研究了 NaCl 溶液、NaHCO₃ 溶液、绿茶浸提液和大蒜浸提液对油炸薯条中丙烯酰胺的抑制作用。结果表明这四种外源添加剂均能对丙烯酰胺具有良好的抑制效果,其中绿茶浸提液和大蒜浸提液对丙烯酰胺的抑制效果更佳。绿茶浸提对丙烯酰胺的最佳抑制条件为:绿茶浸提液添加量为 5

g/100 mL,浸泡时间为 60 min。该方法操作简单,即增添了油炸薯条的风味,又有效抑制了油炸薯条中丙烯酰胺含量,可视为一种科学、安全的食品加工方法。

参考文献:

- [1] Friedman M. Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide, AReview [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 4504-4526.
- [2] 中华人民共和国卫生部,食品中丙烯酰胺的危险性评估[EB/OL]. http://www.moh.gov.cn/publicfiles/business/htmlfiles/mohbgt/pmtxwbd/200804/26408.htm.
- [3] BETTE H. Acrylamide found in cooked foods: high level detection by Swedish researchers leads to flurry of government and industry testing [J]. Chemical and Engineering News, 2002, 80(19): 33.
- [4] Ridiker S, Stadler R H. Analysis of acrylamide in food by isotope - dilution liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1020(1):121-130.
- [5] Bermudo E, Moyano E, Puignou L, 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(2): 207-214.
- [6] Govaert Y, Ariseto A, Van Loco J, et al. Optimisation of a liquid chromatography - tandem mass spectrometric method for the determination of acrylamide in foods [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 556(2): 275-280.
- [7] 章宇. 生物黄酮抑制食品中丙烯酰胺形成的机理及其构效关系研究 [D]. 浙江: 浙江大学, 2008.
- [8] Yuan Y, Shu C, Zhou B, et al. Impact of selected additives on acrylamide formation in asparagine/sugar Maillard model systems [J]. Food Research International, 2011, 44(1): 449-455.
- [9] Shin D C, Kim C T, Lee Y C, et al. Reduction of acrylamide by taurine in aqueous and potato chip model systems [J]. Food Research International, 2010, 43(5): 1356-1360.
- [10] Demirok E, Kolsarc N. Effect of green tea extract and microwave pre - cooking on the formation of acrylamide in fried chicken drumsticks and chicken wings [J]. Food Research International, 2014, 63: 290-298.
- [11] Kolek E, Šimko P, Simon P. Inhibition of acrylamide formation in asparagine/D - glucose model system by NaCl addition [J]. European Food Research and Technology, 2006, 224(2): 283-284.
- [12] 欧仕益, 林其龄, 汪勇, 等. 几种添加剂对丙烯酰胺的脱除作用 [J]. 中国油脂, 2004, 29(7): 61-63.
- [13] 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.
- [14] Zhang Y, Zhang Y. 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] Yuan Y, Shu C, Zhou B, et al. Impact of selected additives on acrylamide formation in asparagine/sugar Maillard model systems [J]. Food Research International, 2011, 44(1): 449-455. ☞