

实验技术与方法

11 种油炸及烘烤食品中丙烯酰胺含量检测

周 宇¹ 朱圣陶²

(1. 无锡市产品质量监督检验所,江苏 无锡 214101;

2. 苏州大学放射医学与公共卫生学院,江苏 苏州 215123)

摘 要:目的 检测油炸及烘烤食品中丙烯酰胺含量水平。方法 自市场上购买油条、烧饼、麻花、锅巴、雪饼、油果、方便面、油面筋、油炸馓、薯片和椒盐花生米 11 种油炸及烘烤食品 95 份,经提取、溴化、蒸发后进行气相色谱分析。采用 Elite - Wax 毛细管柱分离试样,电子俘获检测器测定丙烯酰胺含量。结果 样品中均含有一定量的丙烯酰胺,其含量范围为 <3~628 μg/kg。结论 被检测的 11 种油炸及烘烤食品中含有较高量的丙烯酰胺,应引起注意。
关键词:丙烯酰胺;色谱法,气相;食品;烹调

Determination of Acrylamide in 11 Kinds of Fried and Baked Foods

ZHOU Yu, ZHU Sheng-tao

(Wuxi Institute of Supervision and Testing on Product Quality, Jiangsu Wuxi 214101, China)

Abstract: **Objective** To determine the acrylamide in fried and baked foods. **Method** 95 products of 11 kinds of fried and

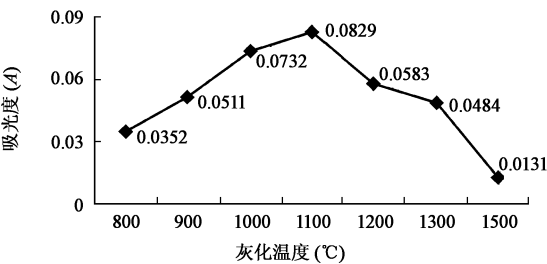


图 1 灰化曲线图

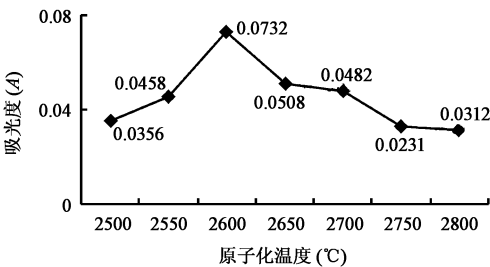


图 2 原子化曲线图

时 A 值最高, RSD 也较小。所以选择 2 600 °C 为原子化温度。

2.3 校正曲线、方法的精密度、准确度、检出限

取食品试样 4 份,采用本方法进行实验,测得砷

的回归方程为: $y = 0.009\ 32x + 0.024\ 5$ 。线性相关系数为: 0.999 2。线性范围: 0~0.100 μg/L。说明砷在此浓度范围内线性良好,符合朗伯 - 比耳定律。

同时进行样品加标实验,砷加标量为: 10.0 和 20.0 μg/L。实验结果见表 4。4 种试样的平均回收率为 90.8 %,说明本法有较好的准确度。

表 4 样品准确度、精密度、回收率实验结果

	测定值 (μg/ml)	RSD (%)	砷标准贡 献量 (μg/ml)	测得砷标 准量 (μg)	回收率 (%)
饼干	0.12	0.50	10.0	9.52	95.2
糖果	0.23	0.28	10.0	8.97	89.7
饮料	0.05	1.30	20.0	17.30	86.5
糕点	0.16	0.33	20.0	18.40	92.0

对于试样空白进行 11 次平行测定,以测定值的标准偏差的 3 倍对应的浓度作为方法的检出限,计算的砷的检出限为 0.52 μg。

参考文献

[1] 阎吉昌. 环境化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
[2] GB 2762 —2005. 食品中污染物限量[S].
[3] GB/T 5009. 11 —2003. 食品中总砷及无机砷的测定[S].

[收稿日期: 2007 - 08 - 31]

中图分类号: R15; O657. 31 文献标识码: B 文章编号: 1004 - 8456(2008) 01 - 0039 - 03

作者简介: 周宇 男 工程师

baked foods were bought from markets , including fried bread stick , clay oven rolls , hemp flowers , crispy rice crust , snow cake , oil nut , instant noodle , fried sa , oil gluten , potato chips , peanut with pepper sauce. Fried and baked foods obtained from local markets were extracted , and brominated , and evaporated , and were analyzed by gas chromatography. The acrylamide were separated by Elite-Wax capillary column and determined by electron capture detector. **Results** The samples all had acrylamide. The contents of acrylamide ranged from less more than 3 to 628 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** It was noticed that there were higher acrylamide amounts in 11 kinds of fried and baked foods.

Key word: Acrylamide ;Chromatography , Gas ; Food ; Cookery

卫生部于 2005 年 4 月发布公告,提倡合理营养,平衡膳食,减少因丙烯酰胺可能导致的健康危害。我国是一个以粮谷类食物为主的国家,在人群膳食结构中存在大量油炸及烘烤食品,消费人口多,消费量大。为了解我国普通油炸及烘烤食品中丙烯酰胺含量水平,我们对 11 种食品进行了检测。

1 材料与方法

1.1 仪器和设备 clarus 500 气相色谱仪 (GC) ,配置程序控制分流/不分流进样器 (PSS) 和电子俘获检测器 (ECD) 美国 PerkinElmer 公司;电热恒温水浴锅上海医疗器械五厂;Coulter™ Allegra™ 64R 离心机 美国 Beckman 公司;MODEL-3 旋转蒸发仪 上海医械专机厂。

1.2 材料和试剂 纯度 > 99.5 % 丙烯酰胺购于 Sigma 公司;纯度 > 99.5 % 2,3 - 二溴丙酰胺 (2,3 - DBPA) 购于保定市乐凯化学有限公司;冰醋酸、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、溴化钾、氢溴酸、溴、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、乙酸乙酯、正己烷、无水硫酸钠均为国产分析纯试剂;实验用水为二次蒸馏水。

1.3 色谱条件 Elite - Wax 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.5 μm) ,载气 N_2 ,流速 1.6 ml/min;不分流进样,进样量 1 μl ,进样口温度 260 $^\circ\text{C}$,检测器温度 375 $^\circ\text{C}$;程序升温:55 $^\circ\text{C}$ (1 min , 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$) $\rightarrow$ 170 $^\circ\text{C}$ (3 $^\circ\text{C}/\text{min}$) $\rightarrow$ 195 $^\circ\text{C}$ (40 $^\circ\text{C}/\text{min}$) $\rightarrow$ 240 $^\circ\text{C}$ (7 min) 。

1.4 溶液的配制^[1] Carrez I 溶液: 溶解 144 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 于 500 ml 水中。Carrez II 溶液: 溶解 288 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 500 ml 水中。饱和溴水: 将约 8 ml 溴加入 500 ml 水中至沉淀出现。

1.5 样品来源 自苏州市场上购买油炸及烘烤食品作为样品,同一品名的样品分别来自不同的生产单位。定型包装食品必须标识清楚,容易辨识,并在其保质期限内。所有食品均按其要求进行贮藏,见表 1。

1.6 试样处理^[2]

1.6.1 提取 称取 10 g 充分碾磨的试样于 250 ml 锥形烧瓶中并加入 100 ml 水,再 70 $^\circ\text{C}$ 水浴均质 1 h ,经常摇动。悬浮液中加入约 1 ml 冰醋酸使其酸化至

pH 4~5 ,连续用 Carrez I 和 Carrez II 各 2 ml 处理,再 16 000 $\times g$ (5 $^\circ\text{C}$ 离心 15 min。然后,上清液经玻璃棉过滤到 250 ml 锥形烧瓶中。

表 1 11 种食品中丙烯酰胺含量水平 $\mu\text{g}/\text{kg}$				
食品名称	样品数	均数	中位数	范围
油条	10	41	17	11~144
烧饼	8	18	15	13~37
麻花	9	104	1.5	<3~350
锅巴	8	67	42	<3~183
雪饼	8	7	1.5	<3~23
油果	8	22	1.5	<3~97
方便面	10	27	21	<3~86
油面筋	8	42	33	13~100
油炸馓	7	21	15	<3~53
薯片	10	559	534	489~628
椒盐花生米	9	13	1.5	<3~71

1.6.2 溴化 将煨烧过的溴化钾 7.5 g 溶解于滤液中,搅拌,加几滴氢溴酸调节 pH 至 1~3。然后,再加 10 ml 饱和溴水于烧瓶中,同时搅拌。烧瓶用铝箔盖上再转移至冰浴,反应过夜。

1.6.3 蒸发 反应完成后,滴加 1 ml/L 硫代硫酸钠至黄色消失,以分解掉过量的溴。再将混合物移入一个 250 ml 分离漏斗中用 50 ml 乙酸乙酯 + 正己烷 (4 + 1, 体积分数) 抽提,摇动 1 min。两相分离后,弃较低的水层 (若为乳状液,则将混合物 2 600 $\times g$ 离心 10 min)。有机相经覆盖有 15 g 煨烧过无水硫酸钠的玻璃棉过滤到 100 ml 圆底烧瓶内,分离漏斗和过滤器用乙酸乙酯 + 正己烷 (4 + 1, 体积分数) 10 ml 漂洗 2 次。混合馏分用旋转蒸发仪 (55 $^\circ\text{C}$, 真空) 蒸发后定容至 2 ml 用于 GC 分析。

2 结果与讨论

2.1 方法的可靠性 国际上公认的检测方法是以 ^{13}C 为内标的液相色谱 - 串联质谱联用法 (LC - MS - MS) ,该方法因不需溴化而显得较简便,但检测成本较高、试样加标回收率在 58 %~103 % 间^[3-6]。本实验采用气相色谱法进行检测,以保留时间定性,外标峰面积定量。试样中丙烯酰胺经溴化后生成 2,3

- 二溴丙酰胺 (2,3 - DBPA) ,而电子俘获检测器对 2,3 - DBPA 具有极高的灵敏度,由溶剂、2,3 - DBPA 标准和试样色谱图可以获得较满意的结果(见图 1)。为确保定性准确,我们向处理好的试样中加入 2,3 - DBPA 标样,获得了保留时间一致的结果。此外,对 11 种食品的检测结果与国外报道基本一致,

再次验证了本方法的可靠性。本方法线性范围为 10~1 000 $\mu\text{g/kg}$,最小检测浓度为 3.0 $\mu\text{g/kg}$,相对标准偏差为 3.04 %~ 4.15 %,试样加标回收率为 67.3 %~75.7 %。实验研究得出,溴化不完全和抽提过程损失是导致回收率不高的主要因素,我们正在摸索提高回收率的方法。

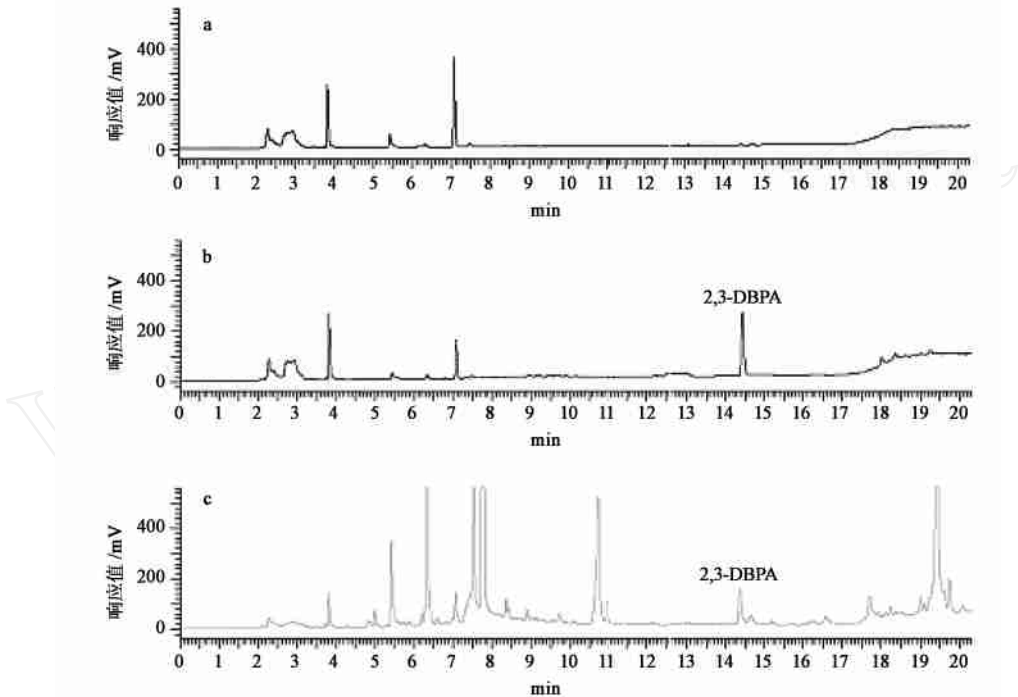


图 1 溶剂(a)、2,3 - DBPA 标准溶液(b)和薯片试样(c)色谱图

2.2 样品测定 被检测的 11 种 95 份样品中均含有一定数量的丙烯酰胺,其含量在 < 3~628 $\mu\text{g/kg}$ 范围内(见表 1)。不同种食品中丙烯酰胺的含量存在差异,即使是同一种食品其含量也有较大的波动。在被检测的食品中,薯片中丙烯酰胺的平均含量最高,达 559 $\mu\text{g/kg}$,其次为麻花(104 $\mu\text{g/kg}$),含量最少的雪饼中也达 7 $\mu\text{g/kg}$ 。影响丙烯酰胺生成的因素很多,主要包括食品厚薄程度、加工过程的温度和时间以及原料产地等。正是由于诸多因素的影响,从而导致了不同食品甚至同一种食品间丙烯酰胺含量的差异。此外,检测方法的不同也会对检测结果产生一定的影响,因此有必要尽早制定统一的检测标准。

参考文献

[1] PITTET A, PÉRISSET A, OBERSON J M. Trace level determination of

acrylamide in cereal-based foods by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1035:123-130.

[2] 周宇,朱圣陶,刘仁平. 气相色谱法测定食品中丙烯酰胺[J]. 食品科学, 2006, 27(3):194-196.

[3] SONJA R, 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, 1020:121-130.

[4] MURKOVIC M. Acrylamide in Austrian Foods [J]. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2004, 61:161-167.

[5] 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, 50:4998-5006.

[6] CHRISTIAN G, SABINE K. Analysis of acrylamide and mechanisms of its formation in deep-fried products[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2002, 104:762-771.

[收稿日期:2007 - 08 - 30]