

添加紫甘蓝粉、花椰菜粉、麦胚粉对曲奇中 丙烯酰胺生成的影响

李梦黎, 付晓文, 朱雨辰, 王鹏璞, 安勃勃, 陈芳*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 国家果蔬加工工程技术研究中心, 农业部果蔬加工重点实验室,
果蔬加工教育部工程技术研究中心, 北京 100083)

摘要: **目的** 探究添加紫甘蓝粉、花椰菜粉、麦胚粉对曲奇中丙烯酰胺生成的影响, 为优化焙烤食品配方、控制丙烯酰胺生成提供基础。**方法** 参考 AACC 方法, 分别以一定比例的植物粉替代等量面粉制作曲奇, 以未添加植物粉曲奇为对照, 采用 HPLC-MS/MS 法测定曲奇中丙烯酰胺的含量。**结果** 三种植物粉对丙烯酰胺生成的影响不同。在添加量为 1%~10% 时, 添加紫甘蓝粉、花椰菜粉的曲奇中丙烯酰胺含量随添加量增加而增大。添加量为 10% 时, 丙烯酰胺含量分别为对照的 26.25、68.52 倍, 而添加麦胚粉曲奇影响不显著。**结论** 添加紫甘蓝粉、花椰菜粉和麦胚粉对曲奇中丙烯酰胺的生成有不同影响。

关键词: 丙烯酰胺; 曲奇; 植物粉

Effect of the powder of purple cabbage, broccoli and wheat germ on acrylamide formation in cookies

LI Meng-Li, FU Xiao-Wen, ZHU Yu-Chen, WANG Peng-Pu, AN Bo-Bo, CHEN Fang*

(Engineering Research Centre for Fruits and Vegetables Processing, Ministry of Education, Key Laboratory of Fruits and Vegetables Processing, National Engineering Research Centre for Fruits and Vegetables Processing, College of Food Science & Nutritional Engineering, Ministry of Agriculture, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Objective The effect of addition of purple cabbage powder, broccoli powder, wheat germ powder on the acrylamide content in cookies was investigated. This would provide the basic for the optimization of formula and control of acrylamide formation in baked foods. **Methods** According to the modified AACC method, the cookies were prepared with a given proportion of plant powder, which was added to replace the flour, and the cookies without addition were used as contrast. Acrylamide content in cookies was determined by HPLC-MS/MS. **Results** The three kinds of plant powder had the different influence on the formation of acrylamide in cookies. Within a range of addition proportion from 1% to 10%, the generation of acrylamide increased with the addition proportion of powder in cookies with purple cabbage and broccoli powder. When the 10% of purple cabbage and broccoli powder was added in ingredients, the acrylamide content in the cookies were 26.25 and 68.52 times higher than that in control respectively. But the addition of

基金项目: 国家 973 计划课题(2012CB720805)、北京市大学生创新创业训练计划项目(2013bj23)

Fund: Supported by the National Basic Research Program of China (012CB720805), Beijing Innovation Training Project for Undergraduate (2013bj23)

*通讯作者: 陈芳, 教授, 主要研究方向为食品安全。E-mail: chenfangch@sina.com

*Corresponding author: CHEN Fang, Professor, College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China. E-mail: chenfangch@sina.com

wheat germ powder had not significant influence on acrylamide. **Conclusion** Addition of the three kinds of plant powder have different influence on the formation of acrylamide in cookies.

KEY WORDS: acrylamide; cookies; plant powder

1 引言

丙烯酰胺(acrylamide, AA), 是一种无色片状物质, 室温下稳定, 易溶于水及丙酮、乙腈等有机溶剂^[1]。目前已知 AA 具有神经毒性、潜在致癌性、遗传毒性和生殖毒性^[2]。2002 年, 瑞典科学家首次发现富含碳水化合物食品经高温(120 °C 左右)加工后会产生 AA, 自此引发 FAO、WHO 以及世界各国的广泛重视^[3]。

现有研究表明, 由还原糖和天冬酰胺美拉德反应是形成 AA 的主要途径。其中食品原料、加热温度和时间、某些外源物质的添加均可能影响 AA 的形成。例如, 由不同还原糖含量的不同品种马铃薯制成的鲜切油炸薯片中 AA 含量有所差异, 绝大多数薯片中 AA 含量与还原糖含量间呈正相关的变化趋势^[4]; 一定范围内, 随温度的升高、时间的延长油条中 AA 的含量会显著增加^[5]; 添加一定浓度的桂皮、丁香、小茴香种子、姜黄根茎等膳食植物生鲜原料及粗提物^[6]可降低曲奇中 AA 的生成等。

曲奇是一种广受欢迎的焙烤食品。由于其加工过程受热的影响, 已有诸多报道表明其含有相当数量的 AA^[7]。而随着消费者对营养的需求, 一些新型的食材如紫甘蓝、花椰菜、麦胚等逐渐受到关注, 并被应用于配方中。由于上述食材的添加会引起曲奇配方中丙烯酰胺前体物含量的改变, 从而对 AA 的生成造成影响。本研究将一定比例的紫甘蓝、花椰菜、麦胚冻干粉添加于曲奇配方中, 研究其对 AA 生成的影响。这将为评价热加工食品的配方组成对 AA 生成的影响提供新证据。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

紫甘蓝、花椰菜、麦胚、制作曲奇所需配料均为市售; ¹³C₃-丙烯酰胺标准品(英国 Cambridge Isotope Laboratories); 丙烯酰胺标准品(纯度>99.8%, 美国 Sigma 公司); 工业用氮气、高纯氩气(北京京高气体

公司); 正己烷、氯化钠(分析纯, 北京化工厂); 乙腈(分析纯, 汕头市西陇化工厂有限公司); 甲醇(色谱纯, 西陇化工股份有限公司); 无水甲醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 仪器与设备

Waters Micromass-Quattro Micro 型三重四级杆串联质谱仪(美国 Waters 公司, 配 Waters-2695 型 HPLC 仪); 烤箱(科麦食品机械厂); LGJ-25C 型冷冻干燥机(北京顺杰欣隆科技有限公司); 2000 D 型超纯水器(北京长风仪器仪表公司); HX-1050 型恒温循环器(北京德天佑科技发展有限公司); SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); 旋转蒸发器(上海申顺生物科技有限公司); W501 型升降恒温水浴锅(上海申顺生物科技有限公司); MVS-1 型旋涡混合器(北京金北德工贸有限公司); 数控超声波清洗槽(昆山市超声仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 曲奇饼干制作

将紫甘蓝、花椰菜切除不可食部分, 洗净、切片, 于-20 °C 冷冻 48 h。取出后冻干 42 h, 粉碎制成冻干植物粉。

曲奇制作方法由 AACC(2010) 10-54 做适当调整与改进。

基本配方: 面粉 200.00 g, 蔗糖 84.00 g, 脱脂奶粉 2.00 g, 食盐 2.50 g, 泡打粉 3.00 g, 起酥油 90.00 g, 葡萄糖 3.00 g, 水 45.00 g。

制作方法: 将起酥油、蔗糖混合, 低速(1 档)下搅打 3 min, 每隔 1 min 刮一次内壁。加入葡萄糖和水, 低速(1 档)下搅打 1 min, 刮一次内壁; 再中速(2 档)下搅打 1 min, 刮内壁; 加入已混合好的面粉、NaCl 及泡打粉, 中速(2 档)下搅打 2 min, 每隔 30 s 刮一次内壁。将面团置于饼干成型机中, 挤压成型入烤盘。上火 200 °C, 下火 150 °C, 烘烤 12 min。

分别以总面粉量的 1%、3%、5%、10% 加入紫甘蓝粉、花椰菜粉、麦胚粉替代面粉制作曲奇, 比较不同种类植物粉以及不同添加量的影响。

2.3.2 曲奇中丙烯酰胺的测定

(1) 曲奇预处理

准确称取 1.0000 g 曲奇研磨粉碎后的样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 正己烷, 超声振荡 15 min。4000 r/min 冷冻离心 3 min。弃去正己烷层, 重复上述脱脂过程 1 次, 向脱脂后的样品加入 20 μ L 120 mg/L $^{13}\text{C}_3$ -AA 工作液, 2 mL 超纯水以及 15 mL 乙腈。于漩涡振荡器上振荡 2 min, 超声提取 15 min 后, 静置 2 min 并将上层清液转移至另一 50 mL 离心管。再加入 10 mL 乙腈重复上述提取过程 1 次, 合并提取液备用。于该提取液中加入 2 g NaCl, 漩涡振荡 2 min, 以 5000 r/min 冷冻离心 3 min。将乙腈相转移至 100 mL 蒸馏瓶, 于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴减压浓缩至约 1 mL。用 2 mL 乙腈润洗蒸馏瓶 2 次, 合并乙腈于 10 mL 离心管中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下氮气吹干乙腈溶液, 加入 1 mL 超纯水重溶并混合。

Cleanert SPE 柱用 3 mL 甲醇, 3 mL 超纯水活化平衡后, 将 1 mL 重溶液上柱进行固相萃取, 加入 1 mL 超纯水洗脱, 合并收集上清液和洗脱液, 过 0.22 μm 水系滤膜^[8]。

(2) 标准溶液的配制

准确称取 10 mg 丙烯酰胺标准品以超纯水溶解, 定容于 100 mL 容量瓶, 得丙烯酰胺母液, 稀释 100 倍得 1000 $\mu\text{g/L}$ 的丙烯酰胺标准溶液(作为储备液使用), 用超纯水溶解并稀释至刻度, 分别配制浓度为 25、50、100、200、300、400、500、600、700、800、900 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液, 定容至 2 mL, 再分别加入 20 μL 120 mg/L $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标溶液, 过 0.22 μm 水系膜。以丙烯酰胺(m/z 55)和 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺(m/z 58)的峰面积比值为纵坐标, 以标准溶液的浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

(3) 仪器条件

HPLC 参数: Venusil 系列 MPC₁₈ 色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5.0 μm); 流动相为乙腈: 0.5%甲酸水溶液=10:90(v:v); 采用等度洗脱, 流速 0.4 mL/min; 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积 20 μL 。

MS 参数: 阳离子电喷雾电离源(ESI+); 质谱扫描方式: 多重反应监测(MRM); 毛细管电压: 3.0 kV; 锥孔电压: 35 V; 萃取电压 5.0 V; 离子源温度: 110 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂气温度: 450 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂气流量: 650 L/h; 锥孔气流量: 50 L/h; RF 透镜电压: 0.5 V; 碰撞

能量: 13 eV。监测离子: AA 母离子 m/z 71.7, 子离子 m/z 54.8; $^{13}\text{C}_3$ -AA 母离子 m/z 74.7, 子离子 m/z 57.8; 定量离子对: AA m/z 54.8 和 $^{13}\text{C}_3$ -AA m/z 57.8^[9]。

(4) 样品测定

分别将试样和系列标准品注入 HPLC-MS/MS 系统, 记录丙烯酰胺和 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺峰面积。计算丙烯酰胺(m/z 55)和 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺(m/z 58)峰面积比, 根据标准曲线计算曲奇样品中丙烯酰胺含量。

3 结果与分析

3.1 不同种类植物粉的影响

因紫甘蓝、花椰菜含有刺激性气味, 考虑到人体感官可接受程度, 选取 10% 以内的添加量进行研究。结果表明(图 1~图 3), 曲奇中添加三种植物粉后 AA 含量变化存在差异, 以 10% 添加量为例, 添加紫甘蓝粉和花椰菜粉的曲奇 AA 生成量分别为原配方的 26.25 和 68.52 倍, 有显著上升($P < 0.05$), 而添加麦胚粉曲奇 AA 含量是原配方的 1.9 倍, 上升不显著。观察曲奇饼干外观形态(图 4)可发现, 添加 10% 花椰菜粉和紫甘蓝粉的曲奇出现轻微焦糊, 而添加 10% 麦胚粉曲奇与空白相比变化不大。研究表明^[10], 烘烤程度深会导致美拉德反应发生充分, 从而引起 AA 生成量增加。与麦胚粉相比, 花椰菜粉和紫甘蓝粉中纤维素含量更丰富, 因此对面团结构影响较大, 烘烤过程中水分迁移快, 导致美拉德反应发生较易, 这可能是造成其 AA 生成量高的原因。

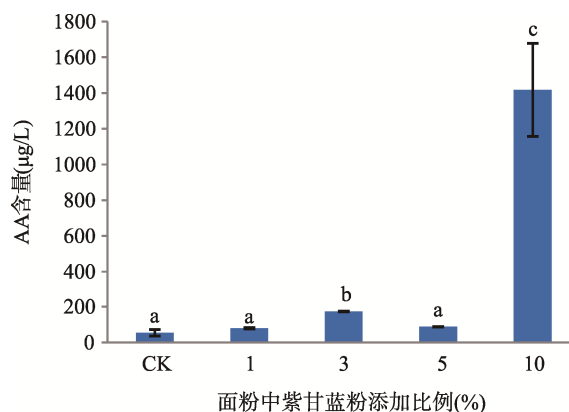


图 1 不同紫甘蓝粉添加量曲奇 AA 含量

Fig. 1 Acrylamide content of different amounts of purple cabbage powder cookies

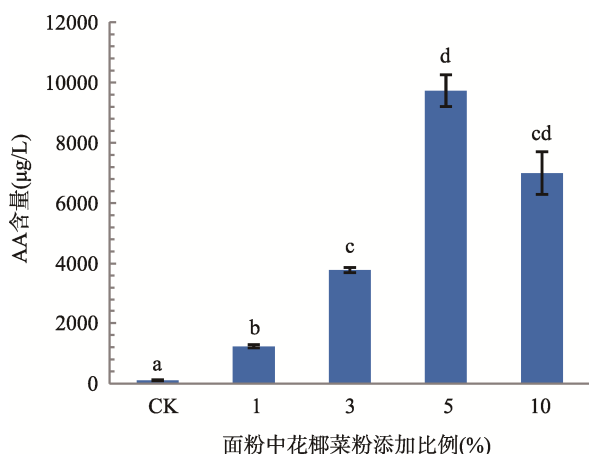


图 2 不同花椰菜粉添加量曲奇 AA 含量

Fig. 2 Acrylamide content of different amounts of broccoli powder cookies

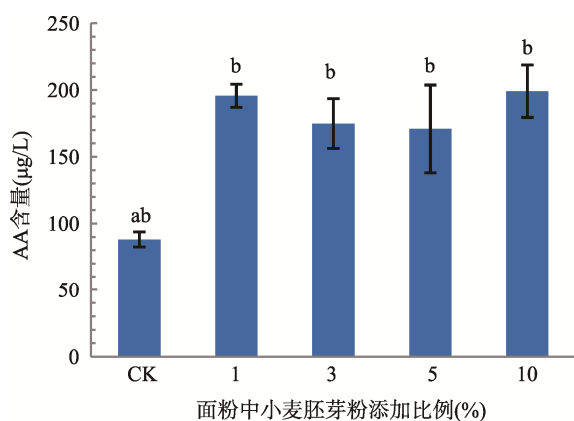


图 3 不同小麦胚芽粉添加量曲奇 AA 含量

Fig. 3 Acrylamide content of different amounts of wheat geram powder cookies

3.2 不同植物粉添加量的影响

三种植物粉不同添加量对 AA 生成具有显著影响。由图 1~图 3 可知, 曲奇中 AA 含量随着三种植物粉添加量的不同呈现出不同的变化趋势。当添加紫甘蓝粉时, 随添加量由 1% 增长到 10%, 曲奇中 AA 生成量也呈增加趋势。尤其是紫甘蓝粉添加量达到 10% 时, AA 含量为对照的 26.25 倍。花椰菜粉在添加量为 10% 时, AA 含量有下降, 但仍远高于对照。说明两种植物粉的添加量对 AA 的形成具有显著影响, 这可能与这两种植物粉中 AA 形成的前体物含量较多有关。与紫甘蓝粉和花椰菜粉不同, 曲奇配方中添加一定量的麦胚粉后, 麦胚粉添加量并未对 AA 含量造成显著影响, 说明麦胚粉中所含的 AA 前体物质有

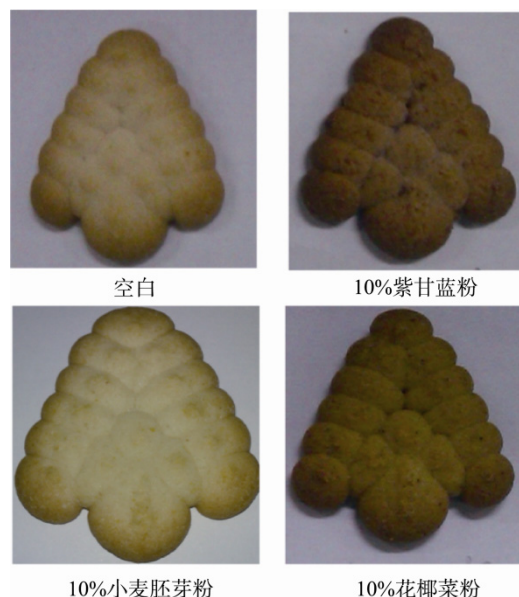


图 4 添加 10% 植物粉曲奇与空白对照

Fig. 4 Adding 10% plant powder cookies and the blank

限, 或者含有具有抑制 AA 形成的组分, 从而导致由麦胚添加所引起的 AA 形成和抑制之间处于平衡。

4 结 论

添加食源性植物对 AA 形成的影响依种类而异。本研究中, 花椰菜粉促进程度最大, 其次为紫甘蓝粉; 且在一定范围内, 添加量越多, 促进程度越大。

尽管植物粉中含有一些能够抑制 AA 形成的成分, 如紫甘蓝富含花色苷、异硫氰酸烯丙酯, 花椰菜富含含硫氨基酸(半胱氨酸等), 麦胚富含谷胱甘肽, 但由于体系中复杂组分的干扰, 使这些成分并未能很好的发挥作用。因此, 进一步探究植物粉中与 AA 形成有关的底物(天冬酰胺及还原糖)及其他有效成分对 AA 生成的作用, 有利于阐明配方中食源性植物粉对 AA 生成的影响。

参考文献

- [1] 朱雨辰, 王菲, 宋柬, 等. 食品中丙烯酰胺的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(2): 313-320.
Zhu YC, Wang F, Song J, *et al.* Recent progress of acrylamide in heat-processed foods [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(2): 313-320.
- [2] 汤菊莉, 李宁, 严卫星. 食品中丙烯酰胺的毒理学研究现状[J]. 中国食品卫生杂志, 2006, 18(4): 350-353.
Tang JL, Li N, Yan WX. Status quo of toxicological study on acrylamide in food [J]. *Chin J Food Hyg*, 2006, 18(4): 350-353.
- [3] WHO. FAO/WHO Consultation on the health implications of

- acrylamide in food [Z]. Summary Report of a meeting held. Geneva, 2002-6.
- [4] 程江华, 王薇, 何成芳, 等. 不同马铃薯品种对鲜切油炸薯片中丙烯酰胺的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 141-144.
Cheng JH, Wang W, He CF, *et al.* Effect of different varieties of potatoes on acrylamide in fresh-cut fried chips [J]. Food Sci, 2011, 32(7): 141-144.
- [5] 何爱桃, 周艺, 李程, 等. 油炸温度和油炸时间对油条中丙烯酰胺含量的影响[J]. 南华大学学报(医学版), 2009, 27(2): 147-149.
He AT, Zhou Y, Li C, *et al.* Effect of temperature and time duration on acrylamide formation in frying bread sticks [J]. J Univ South China (Med Ed), 2009, 27(2): 147-149.
- [6] Zhu F, Cai YZ, Ke JX, *et al.* Dietary plant materials reduce acrylamide formation in cookie and starch-based model systems [J]. J Sci Food Agric, 2011, 91(13): 2477-2483.
- [7] 程璐. 曲奇中美拉德反应衍生危害物及其控制技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
Cheng L. Studies on maillard reaction-derived hazards and their control technology in a cookie system [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [8] 简黎黎, 刘洁, 袁媛, 等. HPLC-MS/MS 法定量测定方便面中的丙烯酰胺[J]. 食品工业科技, 2009, 30(12): 391-394.
Jian LL, Liu J, Yuan Y, *et al.* Determination of acrylamide in instant noodles by HPLC-MS/MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2009, 30(12): 391-394.
- [9] 李蕾. 普洱茶中丙烯酰胺含量调查及植物多酚抑制其生成机理的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2011.
Li L. Survey of acrylamide content in pu-erh tea and study on the inhibition mechanism of plant polyphenols on its formation [D]. Beijing: China Agricultural University, 2011.
- [10] 潘宗杰. 麦芽焙烤过程中美拉德反应对麦芽特性的影响[J]. 啤酒科技, 2007, (3): 61-65.
Pan ZJ. Effects of Maillard reaction in the baking process of malt malt properties [J]. Beer Sci Technol, 2007, (3): 61-65.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



李梦黎, 在读本科生, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: lml12011@qq.com



陈芳, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: chenfangch@sina.com

“乳及乳制品质量与安全”专题征稿

乳制品以其营养丰富、口味多样而深受消费者青睐, 且随着生活水平的提高需求逐步加大。但是, 面对中国乳业的发展现实, 质量安全问题备受党和政府及消费者的密切关注, 2014年05月27日国务院办公厅发布的《2014年食品安全重点工作安排》中, 着重强调开展乳制品中婴幼儿配方乳粉专项整治, 严厉打击非法添加非食用物质、超范围超限量使用食品添加剂等危害乳品安全的行为。

乳品安全关乎人们的生命和健康, 所以, 本刊特别策划了“乳及乳制品质量与安全”专题, 由东北农业大学的霍贵成教授担任专题主编。霍贵成教授现任乳品科学教育部重点实验室主任, 兼任中国畜产品加工研究会副会长, 中国畜牧兽医学学会动物营养分会常务理事。长期从事乳及乳制品质量安全控制的研究。本专题主要围绕国内外乳品产业发展现状、乳品质量安全控制、有毒有害物质的检测、分子生物技术应用于乳及乳制品中的应用、乳制品中的功能微生物等进行论述, 计划在2014年10月出版

鉴于您在该领域的成就, 本刊编辑部及霍贵成教授特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在2014年9月10日前通过网站或E-mail投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部