

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240626001

# 食品基质与模拟体系中丙烯酰胺形成机制 研究进展

张梦媛<sup>1,2</sup>, 赵喜龙<sup>1,2</sup>, 司泽慧<sup>1,3</sup>, 张栋<sup>1</sup>, 闫慧丽<sup>1</sup>,  
王娴<sup>1</sup>, 席俊<sup>2</sup>, 崔龙<sup>1\*</sup>

(1. 河南省科学院同位素研究所有限责任公司, 郑州 450015;

2. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001;

3. 河南大学生命科学学院, 郑州 450046)

**摘要:** 丙烯酰胺是一种具有神经毒性、遗传毒性以及潜在致癌性的小分子化合物, 它主要经游离天冬酰胺和碳水化合物(还原糖)在高温条件(油炸、烘焙等)下发生美拉德反应产生, 不同的食品体系中丙烯酰胺的产生途径有所不同。自2002年在食品中被发现以来, 受到了人们的广泛关注。近年来, 大部分的综述专注于丙烯酰胺的致癌机制、生成机制、抑制策略以及检测方法等, 而对其研究基质的报道甚少。本文结合近年来国内外文献, 对研究丙烯酰胺形成机制及阻控技术开发的基质模拟体系进行综述, 主要从纯溶液、低湿体系、淀粉模拟体系、食品体系(马铃薯、谷物、咖啡、橄榄、杏仁等)等几个方面进行概述, 为食品中丙烯酰胺防控技术的研究与开发提供参考。

**关键词:** 丙烯酰胺; 基质; 模拟体系; 热加工

## Advances in the mechanism of acrylamide formation in food matrices and simulation systems

ZHANG Meng-Yuan<sup>1,2</sup>, ZHAO Xi-Long<sup>1,2</sup>, SI Ze-Hui<sup>1,3</sup>, ZHANG Dong<sup>1</sup>,  
YAN Hui-Li<sup>1</sup>, WANG Xian<sup>1</sup>, XI Jun<sup>2</sup>, CUI Long<sup>1\*</sup>

(1. The Isotope Institute Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450015, China;

2. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

3. School of Life Sciences, Henan University, Zhengzhou 450046, China)

**ABSTRACT:** Acrylamide has received widespread attention since its discovery in food in 2002. Acrylamide is a small molecule compound that is neurotoxic, genotoxic and potentially carcinogenic. Acrylamide is mainly produced by the Maillard reaction between free asparagine and carbohydrates (reducing sugars) under high temperature conditions (frying, baking, etc.), and the pathway of acrylamide production varies in different food systems. In recent years, most of the reviews focused on the carcinogenic mechanism, generation mechanism, inhibition strategy and detection method of acrylamide, while little had been reported on the research matrix. This article, based on recent domestic and international literature, provided an overview of the mechanisms of acrylamide formation and the development of control technologies in different matrices, including pure solutions, low moisture

基金项目: 河南省科学院人才队伍建设专项(220404008)

**Fund:** Supported by the Special Project for Talent Team Construction at the Henan Academy of Sciences Grant Number (220404008)

\*通信作者: 崔龙, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品辐照加工。E-mail: cuilong@hnas.ac.cn

\*Corresponding author: CUI Long, Ph.D, Associate Professor, the Isotope Institute Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450015, China. E-mail: cuilong@hnas.ac.cn

systems, starch simulation systems, and food systems (potato, cereal, coffee, olive, almond, etc.). This information serves as a reference for research and development of acrylamide prevention and control technologies in food.

**KEY WORDS:** acrylamide; matrix; model systems; thermal processing

## 0 引言

丙烯酰胺(acrylamide, AA)伴随淀粉类食品热加工而产生,是世界卫生组织国际癌症研究机构认定的 2A 类致癌物质<sup>[1]</sup>,具有神经毒性、遗传毒性及潜在致癌性。2005 年我国卫生部公布的《食品中丙烯酰胺的危险性评估》报告提醒居民减少淀粉类油炸食品的摄入量,以降低 AA 带来的潜在致癌风险。谷物、薯类等淀粉类食品加工前 AA 含量较少,均值在 0.1 mg/kg 以下,经烘焙、高温油炸等热加工后其含量大幅增加,薯类油炸食品、谷物类油炸食品、谷物类烘烤食品中 AA 平均含量提高至 0.78、0.66 和 0.13 mg/kg,最高含量分别高达 3.21、1.31 和 0.59 mg/kg。食品中 AA 的生成机制及阻控技术一度成为研究热点。

食品中 AA 的形成是一个复杂的多反应过程,形成途径主要有 4 个(图 1),其中天冬酰胺途径是目前公认 AA 生成的主要途径,即天冬酰胺与还原性单糖在高温下发生美拉德反应。抑制手段主要包括控制食品原料中天冬酰胺和还原糖的含量、控制加工的工艺条件以及添加抑制剂等。由于食品基质成分较为复杂,为探索食品热加工过程中 AA 的形成及抑制机制,研究人员建立了不同的模型,本文结合近年来国内外相关研究,从纯溶液、低湿体系、淀粉模拟体系及食品基质等方面对研究

AA 的基质进行综述,旨在为控制食品中 AA 等方面研究提供参考。

## 1 纯溶液反应体系

### 1.1 纯水反应体系

水是研究化学反应最常见的溶剂之一,可以有效地避免食品基质成分干扰。STADLER 等<sup>[2]</sup>和 ZYZAK 等<sup>[3]</sup>在水溶液中利用氨基酸和还原糖模拟美拉德反应体系,发现食品中丙烯酰胺主要源自美拉德反应,并通过同位素标记天冬酰胺(<sup>13</sup>C 和 <sup>15</sup>N),证实了 AA 的酰胺基上 C 和 N 主要来源于游离天冬酰胺,天冬酰胺是形成 AA 的重要前体物质;ZYZAK 等<sup>[3]</sup>和 GUERRA 等<sup>[4]</sup>同样在水溶液中证实了席夫碱、脱羧阿马道里(Amadori)产物以及 3-氨基丙酰胺是形成 AA 的重要中间体,并完善了 AA 生成的天冬酰胺途径(途径 1-2 和途径 1-3)。此外在溶液中发现含羰基成分亦可经过途径 1-2 和 1-3 生成 AA, GÖKMEN 等<sup>[5]</sup>在水溶液中建立天冬酰胺/5-羟甲基糠醛反应体系,证实了热加工过程中产生的 5-羟甲基糠醛,因含有羰基而促进 AA 的生成。水溶液在研究 AA 生成机制中起到了关键作用,水分子可以作为生物化学反应的媒介,帮助阐明 AA 主要的形成途径,为研究食品复杂基质中 AA 的形成机制及控制技术奠定了基础。

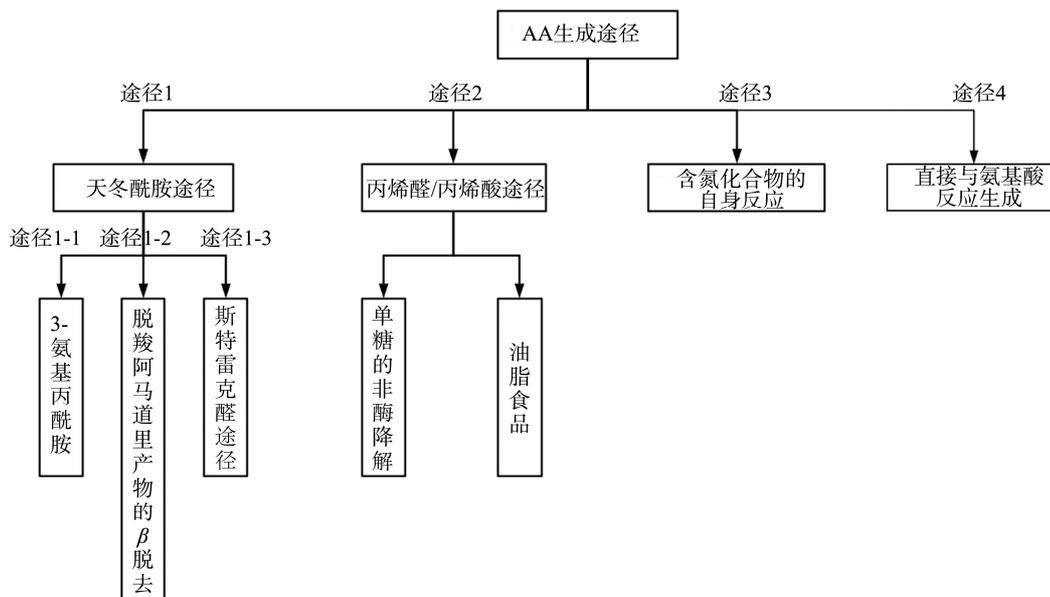


图1 食品中AA形成途径

Fig.1 Formation pathway of AA in food

## 1.2 缓冲液反应体系

在食品热加工过程中, pH 对 AA 的生成有较大影响, pH 过低会使 AA 的形成和消除反应速率常数显著降低<sup>[6]</sup>, 酸性氨基酸天冬酰胺的添加会降低反应体系的 pH, 而缓冲液可以有效地消除反应体系因物质变化引起的 pH 变化。WANG 等<sup>[7]</sup>分别在蒸馏水(pH 4.6)和醋酸钠缓冲溶液(pH 6.0)中建立了天冬酰胺-葡萄糖-脂肪酸三元反应体系, 比较不同 pH 对 AA 生成的影响, 发现纯水体系因 pH 更低导致产生的 AA 含量更低。YUAN 等<sup>[8]</sup>采用磷酸盐缓冲液建立天冬酰胺-葡萄糖/果糖反应体系, 用盐酸和氢氧化钠调节缓冲液的 pH, 发现当 pH ≤ 3 时无 AA 生成, 这是因为天冬酰胺和还原糖以质子化的形式存在, 阻碍了天冬酰胺和还原糖的结合, AA 形成的最佳 pH 在 8.0。缓冲溶液下稳定的 pH 在研究还原糖对 AA 生成的影响方面具有显著优势, CLAEYS 等<sup>[9]</sup>采用磷酸盐缓冲液(pH=6)建立天冬酰胺-葡萄糖/果糖/蔗糖反应体系, 发现与果糖和蔗糖相比, 葡萄糖因对温度更敏感, 导致褐变速率更快, 从而使产生的 AA 含量更多; KNOL 等<sup>[10]</sup>在磷酸盐缓冲液中建立天冬酰胺-葡萄糖反应体系, 发现当还原糖全部消耗完时, AA 的生成量达到最大, 说明 AA 的生成需要羰基源; MOTTRAM 等<sup>[11]</sup>在磷酸盐缓冲液中利用 2,3-丁二酮代替葡萄糖, 制备 2,3-丁二酮-天冬酰胺反应体系, 发现 2,3-丁二酮( $\alpha$ -二羰基化合物)的存在会促进 AA 生成, 进一步证实了羰基源存在促进了 AA 的生成; YUAN 等<sup>[12]</sup>和 YUAN 等<sup>[13]</sup>采用磷酸盐缓冲液建立了甲基乙二醛( $\alpha$ -二羰基化合物)/天冬酰胺反应体系, 用二羰基化合物取代羰基源, 发现随着甲基乙二醛消耗量的增加, AA 的浓度逐渐增加, 说明  $\alpha$ -二羰基化合物在美拉德反应中对 AA 的生成起主要作用。综上, 缓冲液体系消除了 pH 变化对羰基化合物的影响, 进一步完善了 AA 的生成途径。同时, 该体系也为 AA 的控制提供了思路, 即通过调节体系的 pH 抑制 AA 的生成。

## 1.3 油脂反应体系

富含油脂食品经热加工后也容易产生大量 AA, 为研究油脂对食品中 AA 生成的影响, 学者建立了相应的油脂反应体系。YASUHARA 等<sup>[14]</sup>将三油酸甘油酯和天冬酰胺混合在 180 °C 油浴加热, 发现 1 g 天冬酰胺和 1 g 三油酸甘油酯同时加热可生成 88.6  $\mu$ g 的 AA。这主要是因为油脂加

热、水解产生的甘油三酯经热解生成丙烯醛, 经进一步氧化生成丙烯酸, 丙烯酸可直接与氨(来源于氨基酸的热降解)反应生成 AA, 此途径称之为“丙烯醛/丙烯酸反应途径”(如图 2 所示)<sup>[15-16]</sup>。除此之外, 油脂在高温加热时会发生不同程度的氧化, 对 AA 的生成也有一定的影响, DANIALI 等<sup>[17]</sup>将不同的植物油(大豆油、橄榄油、棕榈油、芝麻油和玉米油)和动物油(猪油和酥油)分别与天冬酰胺混合均匀加热, 研究油脂氧化对 AA 生成的影响, 发现 AA 的生成量与油脂的氧化值呈正相关, 不饱和食用油在热加工过程中会产生高浓度的丙烯醛和高含量羰基化合物, 促进 AA 的生成; 其中羰基化合物可与天冬酰胺或美拉德反应重要中间体 3-氨基丙酰胺反应促进 AA 生成<sup>[18-20]</sup>。综上, 富油反应体系下完善了以油脂为前体的天冬酰胺途径, 阐明了油脂体系中 AA 生成的机制, 为减少高油食品中 AA 含量提供了研究思路, 即可通过选择低不饱和度油脂抑制 AA 的生成, 或选择抗氧化剂降低 AA 的生成量。

## 2 低水分反应体系

在美拉德反应中水不仅是生成物, 也是反应物的溶剂<sup>[21]</sup>, 对 AA 生成具有显著影响。与油炸、烘焙等快速高温加工手段相比, 蒸熟后的食品中没有发现 AA 生成, AA 的形成仅限于热加工过程中表面形成外壳(部分)干燥的烹饪方法, 但其机制尚不明确。为探究其影响机制, ROBERT 等<sup>[22]</sup>在天冬酰胺和还原糖的反应体系中利用二甲基亚砜控制含水量, 证实了在低湿体系中会提高前体分子迁移率, 进而促进 AA 的生成; VLEESCHOUWER 等<sup>[23]</sup>则通过水分吸附等温曲线建立天冬酰胺-葡萄糖低水分反应体系, 其水活度分别 0.34、0.59、0.73、0.82、0.88 和 0.92, 表明 AA 的生成速率随着水活度的增加而增加, 当水活度达到 0.82 时, AA 的形成速率达到最大, 其对应的水分含量为 3.26%。综上, 相对其他模拟体系而言, 低湿体系的研究较少, 热加工条件下精准控制水分含量及物质迁移较为不易, 未来可进一步筛选高温条件下与基质及底物不发生反应的惰性溶剂或建立相应精准控制水分子和反应底物的反应体系, 以研究前体分子的迁移及水活度对 AA 生成的影响, 这对完善 AA 的形成机制及加工过程中通过控制含水量阻止 AA 生成具有重要意义。

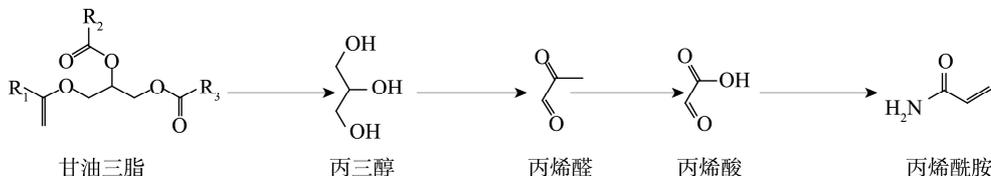


图2 丙烯酸/丙烯醛途径下AA的形成机制

Fig.2 Formation mechanism of AA via acrylic acid/acrolein pathway

### 3 淀粉反应体系

淀粉类食品是重要的碳水化合物来源,且 AA 主要存在于淀粉类热加工食品中,建立淀粉反应体系可以研究淀粉对 AA 形成的影响。CI SAROVÁ 等<sup>[24]</sup>建立了淀粉(马铃薯淀粉和小麦淀粉)-天冬酰胺-葡萄糖反应体系,研究不同种类淀粉对 AA 生成影响,证明不同淀粉来源对 AA 的生成量无显著影响;管玉格<sup>[25]</sup>则通过建立可溶性淀粉-天冬酰胺反应体系,发现随着淀粉含量的增加 AA 的生成量增加,并通过建立直链淀粉-天冬酰胺和支链淀粉-天冬酰胺反应体系,研究直链淀粉和支链淀粉对 AA 生成的影响,证明支链淀粉更易与天冬酰胺反应生成 AA,这是因为支链淀粉分子排布不致密,更易被  $\alpha$ -淀粉酶水解为单糖,同时天冬酰胺分子也更容易迁移至淀粉分子内部,促进了 AA 的生成。这一发现对加工企业选取原料具有一定的指导意义。

### 4 食品体系

在建立上述研究模型探明 AA 形成机制的基础上,大量文献对食品中 AA 的生成也进行了研究,其中具有代表性的食品有马铃薯、谷物、橄榄、咖啡、烘焙食品以及杏仁等。2018 年在欧盟新法案中也对 AA 含量进行了限定,谷类早餐的限量标准设定为 300  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,饼干和曲奇为 350  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,薯片为 750  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,速溶咖啡为 850  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,烘焙咖啡为 400  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

#### 4.1 马铃薯热加工制品

马铃薯是世界上仅次于小麦、水稻和玉米的第 4 大粮食作物,块茎含有丰富的天冬酰胺和还原糖,导致马铃薯制品(炸薯条和薯片)中 AA 含量最易超标,可达 16.0~5200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。因此,科研人员对于减控马铃薯制品中的 AA 含量做了大量研究,如表 1 所示。从这些研究可以看出,目前控制马铃薯制品中 AA 含量的主要思路为减少原料中天冬酰胺和还原糖的含量,因为二者是生成 AA 的前体物质。

除天冬酰胺和还原糖含量外,马铃薯制品制备过程中

温度和时间等动力学因素引起了学者们的广泛关注<sup>[35-36]</sup>,GÖKMEN 等<sup>[37]</sup>通过监测油炸土豆条表面和中心温度,发现由于表面温度远远高于中心温度,油炸土豆条表面的 AA 含量比中心高。TEPE 等<sup>[38]</sup>对马铃薯片的油炸温度与时间对 AA 生成量的影响进行研究,发现 150~190  $^{\circ}\text{C}$  范围内,AA 的形成在油炸时间的前 10 min 内最高,且油炸时间对 AA 生成量的影响与油炸温度有关,证实了油炸过程中食品内部的水分会向外部蒸发,使油脂占据食品内部的孔隙,从而导致食品内部温度增加,致使 AA 的生成量增加;GERTZ 等<sup>[15]</sup>在炸薯片试验中考察了棕榈油、向日葵油和菜籽油等对薯片中 AA 生成量的影响,结果表明因棕榈油不饱和度高而使油炸后产生的 AA 最多;TAREKE<sup>[39]</sup>报道了芝麻油与玉米油、橄榄油相比,因其不饱和度更高而使马铃薯片在煎炸过程中产生的 AA 含量更高。以上说明了油脂可通过氧化和水解促进 AA 的生成,其中油脂的氧化主要通过生成醛、酮等小分子物质作为羰基化合物促进 AA 的生成,而油脂的水解是因其富含甘油三酸酯,甘油三酯易水解产生大量甘油,促进丙烯醛的生成进而诱导生成 AA<sup>[40]</sup>。

综上所述,马铃薯制品(薯片和薯条)主要通过“天冬酰胺途径”和“丙烯醛/丙烯酸途径”产生 AA,围绕马铃薯制品选择合适的品种以及前处理,可以有效调控还原糖和天冬酰胺的含量,以控制食品中 AA 的生成,同时选择低饱和度的油脂或通过添加抗氧化剂降低油脂对 AA 生成的促进作用。此外通过改变加工工艺也可有效降低马铃薯制品中 AA 的含量,其中低温油炸马铃薯制品已广泛应用于实际生成中。

#### 4.2 谷物

谷物食品是一个很大的食品类别,根据配方和热加工工艺的不同,其类型也有很大差异,导致产生 AA 的含量也各不相同。谷物产品中形成 AA 的决定因素是天冬酰胺,而不是还原糖。天冬酰胺为植物提供氮的储备与运输,胁迫条件下会在植物中积累,导致谷物中含有大量天冬酰胺。ELMORE 等<sup>[41]</sup>对小麦和黑麦中天冬酰胺、还原糖含量

表 1 调控马铃薯中 AA 前体的方法  
Table 1 Control of AA precursors in potato

调控方法	主要发现	参考文献
选用不同品种马铃薯块茎	马铃薯中还原糖和天冬酰胺含量与生成 AA 的含量呈正相关,选择还原糖和天冬酰胺含量低的品种,会减少 AA 的生成。	[26-27]
用天冬酰胺酶溶液浸泡马铃薯片	用枯草芽孢杆菌 <i>L</i> -天冬酰胺酶 II 处理马铃薯片后,马铃薯片中约 40% 的 <i>L</i> -天冬酰胺转化为 <i>L</i> -天冬氨酸,可显著降低 AA 含量。	[28]
焯水预处理	热烫预处理可减少原料中还原糖的含量,可显著降低 AA 的生成量。	[29-30]
辐照处理马铃薯	用 60 Gy 辐照的马铃薯,分别在 14 $^{\circ}\text{C}$ 和 4 $^{\circ}\text{C}$ 储存 6 个月,发现还原糖含量均降低了 10.7%,其制品薯片中丙烯酰胺含量分别降低了 8.41% 和 6.95%。	[31]
调控储藏大气条件	降低氧气浓度,会抑制马铃薯块茎的呼吸作用,从而增加糖的浓度,最终导致 AA 生成量增加。	[32]
调控肥料的施加	增加氮肥施加,减少硫肥施加,可降低马铃薯制品中 AA 的生成量。	[33-34]

与 AA 生成量之间进行了关联; MIŚKIEWICZ 等<sup>[42]</sup>对面粉中还原糖、天冬酰胺含量与 AA 生成量之间进行了关联,发现在谷物中 AA 的生成量与天冬酰胺和还原糖的含量呈正相关; MUTTUCUMARU 等<sup>[43]</sup>和 KUNKULBERGA 等<sup>[44]</sup>则通过调节种植期间氮肥和硫肥的施加量来控制谷物中天冬酰胺和还原糖含量,并发现增加氮肥和减少硫肥施加量可以降低谷物食品中 AA 的含量。CIESAROVÁ 等<sup>[45]</sup>对比了干/湿热处理方法对面粉中 AA 含量的影响,发现采用湿热法后原料水分降至低于 5% 时,AA 的生成量大幅增加; ELMORE 等<sup>[41]</sup>也发现当谷物原料中的水分降至 5% 以下时 AA 才会大量形成; 呼德等<sup>[46]</sup>对关于谷物热加工过程中的温度进行研究,发现当温度低于 170 °C 时,随着温度的升高 AA 含量不断增加。综上所述,谷物食品中因富含天冬酰胺和还原糖,经热加工后较易生成 AA,因此通过栽培、原料预处理等方法降低天冬酰胺和还原糖含量可抑制 AA 的生成。

### 4.3 橄 榄

黑橄榄(加州风味使用橄榄)是一种经碱消毒处理的产品,不同栽培条件及暗色化程度下还原糖和天冬酰胺含量无显著区别,但 AA 含量差别巨大<sup>[47]</sup>,碱处理是其形成的重要因素,橄榄富含脂肪酸,在浸泡过程中被皂化,游离的脂肪酸和甘油被释放出来经氧化降解生成丙烯醛,进而形成 AA。CHAROENPRASERT 等<sup>[48]</sup>以丙烯醛、氨基葡萄糖和 n-乙酰葡萄糖胺为介质,发现杀菌前在橄榄中加入丙烯醛、n-乙酰氨基葡萄糖和氨基葡萄糖,AA 水平显著增加。然而同位素方法研究表明,这些化合物并不为 AA 提供碳原子和/或氮原子,说明这些化合物不是形成 AA 的主要前体。黑熟橄榄属于低酸罐头食品,需要经过 110 °C 以上的高温杀菌,这一工艺可能会影响 AA 的生成。TANG 等<sup>[49]</sup>对灭菌工艺是否会降低 AA 的含量进行研究,发现灭菌值与 AA 的生成具有密切相关性,并且在灭菌过程中会有多肽和蛋白质发生变化; CASADO 等<sup>[50]</sup>对多肽和/或蛋白质在橄榄中生成 AA 的作用进行研究,证明了肽和/或蛋白质是黑橄榄中 AA 形成的前体。综上,黑橄榄中生成 AA 的前体物质主要是多肽/蛋白质,其主要发生在高温灭菌过程中,为控制黑橄榄中 AA 的生成奠定了基础。

### 4.4 咖 啡

咖啡是世界三大饮料之一,全球已有 80 多个国家和地区种植咖啡。咖啡中含有较高浓度的 AA,其浓度高达 890 μg/kg。咖啡豆的烘焙温度一般在 220~250 °C,而 AA 的产生主要在咖啡烘焙的初始阶段<sup>[51]</sup>。为了解咖啡中 AA 的生成机制, HAMZALIOĞLU 等<sup>[52]</sup>通过建立多响应动力学模型,监测咖啡中蔗糖、还原糖、游离氨基酸、天冬酰胺、AA、3-脱氧葡萄糖酮、甲基乙二醛、乙二醛和 5-羟甲基糠醛的变化,发现在烘焙初始阶段蔗糖降解为葡萄糖和果糖,果糖进一步降解生成一个非常活泼的果糖呋喃基阳离

子,进而促进 5-羟甲基糠醛的形成,5-羟甲基糠醛与 3-氨基丙酰胺反应生成 AA; KOCADAGLI 等<sup>[53]</sup>模拟了咖啡烘焙过程,同样证实了 5-羟甲基糠醛是蔗糖分解形成 AA 的主要中间体,并探讨脂质氧化对 AA 形成的影响,其中 2-辛烯醛、2,4-十烯醛、2,4-七烯醛、4-羟基壬烯醛和 4,5-环氧-2-十烯醛为脂质氧化的主要中间产物,当美拉德反应中的羰基化合物反应完后,脂质氧化物会充当新的羰基化合物,促进 AA 的生成。以上研究说明咖啡中的 AA 主要由羰基化合物与天冬酰胺反应生成,而羰基化合物主要由蔗糖降解和脂质氧化产生。因此,可以通过原料的选择以及改变烘焙工艺控制咖啡中 AA 的生成。除此之外还可通过添加外源添加剂控制其生成,但外源添加剂的成本较高,且影响产品的风味,未来针对咖啡生产中 AA 的形成机制及控制措施仍需进一步深入探究。

### 4.5 烘焙食品

烘焙食品主要是利用小麦粉、糖和脂肪这 3 种原料,通过一系列工艺流程生产出来的方便食品,其中面包、饼干和蛋糕等主流烘焙食品已成为人们日常生活中不可或缺的一部分,深受消费者欢迎。然而,烘焙食品在生产过程中会产生 AA 等有害物质,其中烘焙温度以及含水量是主要影响因素。AHRNÉ 等<sup>[54]</sup>发现因面包皮的温度要高于面包瓤的温度,致使面包皮含水量低于面包瓤,最终导致面包皮中 AA 的含量要高于面包瓤; ISLEROGLU 等<sup>[55]</sup>同样也在饼干中发现 AA 浓度随着烘焙温度的增加而增加,通过增加饼干表面的水分可以降低 AA 的生成量。此外,有些烘焙食品需要经过发酵,发酵会影响其 pH 以及原料中成分的含量,进而影响 AA 的含量; MUSTAFA 等<sup>[56]</sup>研究了酵母发酵对全麦黑麦脆面包中 AA 生成量的影响,结果表明,酵母发酵会降低 AA 的产生,主要是因为酵母发酵利用了天冬酰胺; 也有学者研究了乳酸菌发酵对烘焙食品的影响,乳酸菌发酵会使面团中产生大量的有机酸从而降低面团环境的 pH,进而降低 AA 含量的。低 pH 体系会促使游离的非质子化胺(-NH<sup>2+</sup>)转化为质子化胺(-NH<sup>3+</sup>),阻止了 Schiff 碱的形成,从而抑制 AA 的形成<sup>[57]</sup>。与其他食品基质相比,烘焙食品除考虑温度、热加工时间、含水量之外需考虑发酵的影响。

### 4.6 杏 仁

杏仁中含有 2000~3000 mg/kg 的天冬酰胺,500~1300 mg/kg 的葡萄糖和果糖,2500~5300 mg/kg 蔗糖,经过热加工处理后 AA 含量超过 1000 μg/kg<sup>[58-60]</sup>。LUKAC 等<sup>[61]</sup>研究了杏仁烘焙后 AA 的形成规律,发现当内核温度达到 130 °C 时,AA 开始生成,其颜色的形成与 AA 的含量具有相关性,初始含水率越高 AA 的生成量越低。除此之外,AA 生成量与烘焙条件具有相关性, LASEKAN 等<sup>[62]</sup>研究发现烘焙条件对 AA 浓度影响最大的是焙烧温度的主效应和自变量的二次效应,当焙烤温度为 150 °C、焙烤时间为 14.19 min、装载量为

20.20 g/m<sup>2</sup>时, AA 值最小。杏仁中的 AA 也是通过“天冬酰胺途径”生成, 并且在杏仁中除前体物质含量外, 烘焙温度是影响 AA 生成的主要因素。

## 5 结束语

本文综述了研究 AA 过程中建立的简化体系及模型, 旨在为研究 AA 形成机制及开发阻控技术提供试验依据与思路。结合 AA 生成机制, 从纯溶液、低湿体系、淀粉等反应体系以及马铃薯、谷物、咖啡、黑熟橄榄等食品体系进行了概述。纯溶液体系中, 由于成分简单, 能有效排除食品基质的干扰, 适于研究 AA 形成机制以及不同抑制剂对 AA 的抑制效果; 低湿体系下可以通过建立吸附等温曲线研究水分含量对 AA 的影响及其机制; 在富油模拟体系以及淀粉反应体系分别可研究油脂和淀粉对 AA 生成的影响及其机制; 本文以上结果为从事 AA 研究人员及生产企业开发阻控技术提供模型参考。

## 参考文献

- [1] IARC. IARC Working group on the evaluation of carcinogenic risks to humans [Z].
- [2] STADLER RH, BLANK I, VARGA N, *et al.* Acrylamide from maillard reaction products [J]. *Nature*, 2002, 419(6906): 449–450.
- [3] ZYZAK DV, SANDERS RA, STOJANOVIC M, *et al.* Acrylamide formation mechanism in heated foods [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 4782–4787.
- [4] GUERRA PV, YAYLAYAN VA. Dimerization of azomethine ylides: An alternate route to pyrazine formation in the maillard reaction [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(23): 12523–12529.
- [5] GÖKMEN V, KOCADAĞLI T, GÖNCÜOĞLU N, *et al.* Model studies on the role of 5-hydroxymethyl-2-furfural in acrylamide formation from asparagine [J]. *Food Chem*, 2012, 132(1): 168–174.
- [6] VLEESCHOUWER K, VAN DPI, VAN LAM, *et al.* Impact of pH on the kinetics of acrylamide formation/elimination reactions in model systems [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(20): 7847–7855.
- [7] WANG YT, HU HY, MCCLEMENTS DJ, *et al.* pH and lipid unsaturation impact the formation of acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural in model system at frying temperature [J]. *Food Res Int*, 2019, 123: 403–413.
- [8] YUAN Y, CHEN F, ZHAO GH, *et al.* A comparative study of acrylamide formation induced by microwave and conventional heating methods [J]. *J Food Sci*, 2007, 72(4): 212–216.
- [9] CLAEYS W L, DE VLEESCHOUWER K, HENDRICKX ME. Kinetics of acrylamide formation and elimination during heating of an asparagine-sugar model system [J]. *Food Chem*, 2005, 53: 9999–10005.
- [10] KNOL JJ, VAN LWAM, LINSSEN JPH, *et al.* Toward a kinetic model for acrylamide formation in a glucose-asparagine reaction system [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(15): 6133–6139.
- [11] MOTTRAM DS, WEDZICHA BL, DODSON AT. Acrylamide is formed during maillard reaction [J]. *Nature*, 2002, 419(6906): 448–449.
- [12] YUAN Y, ZHAO GH, HU XS, *et al.* High correlation of methylglyoxal with acrylamide formation in glucose/asparagine maillard reaction model [J]. *Eur Food Res Technol*, 2007, 226(6): 1301–1307.
- [13] YUAN Y, ZHAO GH, CHEN F, *et al.* Correlation of methylglyoxal with acrylamide formation in fructose/asparagine maillard reaction model system [J]. *Food Chem*, 2008, 108(3): 885–890.
- [14] YASUHARA A, TANAKA Y, HENGEL M, *et al.* Gas chromatographic investigation of acrylamide formation in browning model systems [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(14): 3999–4003.
- [15] GERTZ C, KLOSTERMANN S. Analysis of acrylamide and mechanisms of its formation in deep-fried products [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2002, 104: 762–771.
- [16] LIN S, MARCH J. March's advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure, 5th edition [J]. *Molecules*, 2001, 6(12): 1064–1065.
- [17] DANIALI G, JINAP S, HAJEB P, *et al.* Acrylamide formation in vegetable oils and animal fats during heat treatment [J]. *Food Chem*, 2016, 212: 244–249.
- [18] ZAMORA R, HIDALGO FJ. The maillard reaction and lipid oxidation [J]. *Lipid Technol*, 2011, 23(3): 59–62.
- [19] HIDALGO FJ, DELGADO RM, NAVARRO JL, *et al.* Asparagine decarboxylation by lipid oxidation products in model systems [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(19): 10512–10517.
- [20] ZAMORA R, DELGADO RM, HIDALGO FJ. Conversion of 3-aminopropionamide and 3-alkylaminopropionamides into acrylamide in model systems [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2009, 53(12): 1512–1520.
- [21] LIU DM, ZHOU RY, WANG Y, *et al.* Research progress on formation mechanism and control technology of hazards in fried and roasted foods [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(17): 405–412.
- [22] ROBERT F, VUATAZ G, POLLIEN P, *et al.* Acrylamide formation from asparagine under low-moisture maillard reaction conditions physical and chemical aspects in crystalline model systems [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(22): 6837–6842.
- [23] VLEESCHOUWER K, VAN DI, VAN LA, *et al.* Kinetics of acrylamide formation/elimination reactions as affected by water activity [J]. *Biotechnol Prog*, 2007, 23(3): 722–28.
- [24] CIESAROVÁ Z, KISS E, KOLEK E. Study of factors affecting acrylamide levels in model systems [J]. *Czech J Food Sci*, 2018, 24(3): 133–137.
- [25] 管玉格. 食品原料及加工方式对丙烯酰胺形成的影响[D]. 大连: 大连工业大学, 2016.
- [25] GUAN YG. Effects of food materials and processing methods on the formation of acrylamide [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2016
- [26] BECALSKI A, LAU BP, LEWIS D, *et al.* Acrylamide in french fries: Influence of free amino acids and sugars [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(12): 3801–3806.
- [27] KALITA D, HOLM DG, JAYANTY SS. Role of polyphenols in acrylamide formation in the fried products of potato tubers with colored flesh [J]. *Food Res Int*, 2013, 54(1): 753–759.
- [28] ONISHI Y, PRIHANTO AA, YANO S, *et al.* Effective treatment for suppression of acrylamide formation in fried potato chips using *L*-asparaginase from bacillus subtilis [J]. *3 Biotech*, 2015, 5(5): 783–789.
- [29] PEDRESCHI F, MOYANO P, KAACK K, *et al.* Color changes and acrylamide formation in fried potato slices [J]. *Food Res Int*, 2005, 38(1): 1–9.
- [30] 刘宇洁, 谷大海, 普岳红, 等. 油炸马铃薯片中丙烯酰胺形成的协同阻断研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 331–337.
- [30] LIU YJ, GU DH, PU YH, *et al.* Coordination reduction effects on acrylamide formation of potato chips [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 331–337.
- [31] MULLA MZ, BHARADWAJ VR, ANNAPURE US, *et al.* Acrylamide content in fried chips prepared from irradiated and non-irradiated stored potatoes [J]. *Food Chem*, 2011, 127(4): 1668–1672.
- [32] GÖKMEN V, AKBUDAK B, SERPEN A, *et al.* Effects of controlled atmosphere storage and low-dose irradiation on potato tuber components affecting acrylamide and color formations upon frying [J]. *Eur Food Res Technol*, 2006, 224(6): 681–687.

- [33] WILDE T, MEULENAER B, MESTDAGH F, *et al.* Influence of fertilization on acrylamide formation during frying of potatoes harvested in 2003 [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(2): 404–408.
- [34] ELMORE JS, MOTTRAM DS, MUTTUCUMARU N, *et al.* Changes in free amino acids and sugars in potatoes due to sulfate fertilization and the effect on acrylamide formation [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(13): 5363–5366.
- [35] KNOLJ J, VIKLUND GA, LINSSEN P, *et al.* A study on the use of empirical models to predict the formation of acrylamide in potato crisps [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2008, 52(3): 313–321.
- [36] 罗志钧, 张倩玮, 林晓冰, 等. 油炸食品中丙烯酰胺的生成、毒性及检测方法的研究进展 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(12): 3737–3745.
- LUO ZJ, ZHANG QW, LIN XB, *et al.* Research progress on the formation, toxicity and detection methods of acrylamide in fried food stuffs [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(12): 3737–3745.
- [37] GÖKMEN V, PALAZOĞLU TK, ŞENYUVA HZ. Relation between the acrylamide formation and time–temperature history of surface and core regions of french fries [J]. *J Food Eng*, 2006, 77(4): 972–976.
- [38] TEPE TK, KADAKAL Ç. Temperature and slice size dependences of acrylamide in potato fries [J]. *J Food Process Preserv*, 2019, 43(12): 14270.
- [39] TAREKE E. Identification and origin of potential background carcinogens: Endogenous isoprene and oxiranes, dietary acrylamide [Z].
- [40] MUCHTARIDI M, LEVITA J, RAHAYU D, *et al.* Influence of using coconut, palm, and corn oils as frying medium on concentration of acrylamide in fried tempe [J]. *Food Public Health*, 2012, 2(2): 16–20.
- [41] ELMORE JS, KOUTSIDIS G, DODSON AT, *et al.* Measurement of acrylamide and its precursors in potato, wheat, and rye model systems [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(4): 1286–1293.
- [42] MIŚKIEWICZ K, NEBESNY E, ORACZ J. Formation of acrylamide during baking of shortcrust cookies derived from various flours [J]. *Czech J Food Sci*, 2012, 30(1): 55–56.
- [43] MUTTUCUMARU N, HALFORD NG, ELMORE JS, *et al.* Formation of high levels of acrylamide during the processing of flour derived from sulfate-deprived wheat [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(23): 8951–8955.
- [44] KUNKULBERGA D, GEDROVICA I, OZOLINA V, *et al.* Acrylamide reduction options in rye bread [J]. *Foodbalt*, 2014, 1: 117–122.
- [45] CIESAROVÁ Z, KUKUROVÁ K, TORBICA A, *et al.* Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural in thermally treated non-wheat flours and respective breads [J]. *Food Chem*, 2021, 365: 130491.
- [46] 呼德, 陈存社, 程雷, 等. 焙烤小麦胚芽中丙烯酰胺含量的测定与分析 [J]. *北京工商大学学报(自然科学版)*, 2011, 25(1): 10–14.
- HU D, CHEN CS, CHENG L, *et al.* Determination of acrylamide in baking wheat germ [J]. *J Beijing Technol Bus Univ (Nat Sci Ed)*, 2011, 25(1): 10–14.
- [47] CASADO FJ, MONTAÑO A. Influence of processing conditions on acrylamide content in black ripe olives [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(6): 2021–2027.
- [48] CHAROENPRASERT S, ZWEIGENBAUM JA, ZHANG G, *et al.* The influence of pH and sodium hydroxide exposure time on glucosamine and acrylamide levels in california-style black ripe olives [J]. *J Food Sci*, 2017, 82(7): 1574–1581.
- [49] TANG S, AVENA-BUSTILLOS RJ, LEAR M, *et al.* Evaluation of thermal processing variables for reducing acrylamide in canned black ripe olives [J]. *J Food Eng*, 2016, 191: 124–130.
- [50] CASADO FJ, MONTANO A, SPITZNER D, *et al.* Investigations into acrylamide precursors in sterilized table olives: Evidence of a peptic fraction being responsible for acrylamide formation [J]. *Food Chem*, 2013, 141(2): 1158–1165.
- [51] SCHOUTEN MA, TAPPI S, ROMANI S. Acrylamide in coffee: Formation and possible mitigation strategies—A review [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2020, 60(22): 3807–3821.
- [52] HAMZALIOĞLU A, GÖKMEN V. 5-hydroxymethylfurfural accumulation plays a critical role on acrylamide formation in coffee during roasting as confirmed by multiresponse kinetic modelling [J]. *Food Chem*, 2020, 318: 126467.
- [53] KOCADAGLI T, GONCUOĞLU N, HAMZALIOĞLU A, *et al.* In depth study of acrylamide formation in coffee during roasting: Role of sucrose decomposition and lipid oxidation [J]. *Food Funct*, 2012, 3(9): 970–975.
- [54] AHRNÉ LM, ANDERSSON C, FLOBERG P, *et al.* Effect of crust temperature and water content on acrylamide formation during baking of white bread: Steam and falling temperature baking [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2007, 40(10): 1708–1715.
- [55] ISLEROĞLU H, KEMERLI T, SAKIN-YILMAZER M, *et al.* Effect of steam baking on acrylamide formation and browning kinetics of cookies [J]. *J Food Sci*, 2012, 77(10): e257–e263.
- [56] MUSTAFA A, ANDERSSON R, ROSÉN J, *et al.* Factors influencing acrylamide content and color in rye crisp bread [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(15): 5985–5989.
- [57] JUNG M Y, CHOID S, JUJ W. A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in french fries [J]. *J Food Sci*, 2003, 68(4): 1287–1290.
- [58] SERÓN L, POVEDA E, MOYA MS, *et al.* Characterisation of 19 almond cultivars on the basis of their free amino acids composition [J]. *Food Chem*, 1998, 61(4): 455–459.
- [59] RUGGERI S, CAPPELLONI M, GAMBELLI L, *et al.* Chemical composition and nutritive value of nuts grown in Italy [J]. *Italy J Food Sci*, 1998, 10(3): 243–252.
- [60] AMREIN T, ANDRES L, SCHÖNBÄCHLER B, *et al.* Acrylamide in almond products [J]. *Eur Food Res Technol*, 2005, 221: 14–18.
- [61] LUKAC H, AMREIN TM, PERREN R, *et al.* Influence of roasting conditions on the acrylamide content and the color of roasted almonds [J]. *J Food Sci Technol*, 2007, 72(1): 33–38.
- [62] LASEKAN O, ABBAS K. Investigation of the roasting conditions with minimal acrylamide generation in tropical almond (*Terminalia catappa*) nuts by response surface methodology [J]. *Food Chem*, 2011, 125(2): 713–718.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

## 作者简介



张梦媛, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量安全控制。

E-mail: zmy2363463252@163.com



崔龙, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品辐照加工。

E-mail: cuilong@hnas.ac.cn