不同马铃薯品种对鲜切油炸薯片中丙烯酰胺的影响

程江华[1]，王 薇[2]，何成芳[1]，廖华俊[3]，杨 松[2]，闫晓明[1,*]
(1.安徽省农科院农产品加工研究所，安徽 合肥 230031；2.安徽农业大学茶与食品学院，安徽 合肥 230036；
3.安徽省农科院园艺研究所，安徽 合肥 230031)

摘 要：研究11个不同马铃薯品种，在相同的油炸条件下进行鲜切油炸薯片实验，采用液相-质谱联用检测其不同品种鲜切油炸薯片的丙烯酰胺含量，结合品种的还原糖含量，对丙烯酰胺含量进行分析。方法：热烫60s，表面干燥，180℃油炸100s，脱油，样品预处理，待测。结果：在相同油炸实验的基础上，检测出丙烯酰胺含量较低的是D519、陇薯3号、中薯7号、LK99等；丙烯酰胺含量较高的是中薯8号、夏波蒂、中薯3号等，并且丙烯酰胺含量与品种的还原糖含量走向基本相似。

关键词：丙烯酰胺；液相色谱-串联质谱；鲜切油炸薯片；品种

Effect of Different Verities of Potatoes on Acrylamide in Fresh-cut Fried Chips

CHENG Jiang-hua[1]，WANG Wei[2]，HE Cheng-fang[1]，LIAO Hua-jun[3]，YANG Song[2]，YAN Xiao-ming[1,*]
(1. Institute of Agro-food Science and Technology, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei 230031, China;
2. College of Tea and Food, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China；
3. Institute of Hortorticulture, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract：In this study, fresh-cut fried chips processed from 11 different potato varieties under the same conditions were assayed for their acrylamide contents by liquid chromatography-mass spectrometryxmyan (LC-MS/MS). Meanwhile, 12 kinds of processed chips were used to analyze the relationship between acrylamide content and reducing sugar content. The processing technology for fried chips consisted of 60 s thermal blanching for surface drying, 100 s oil frying at 180 ℃ and deoiling. The results showed that lower acrylamide contents were detected in fresh-cut fried chips processed from potatoes D519, Longshu No. 3, Zhongshu No. 7 and LK99. The fried chips containing a relatively larger amount of acrylamide were Zhongshu No. 8, Shepody and Zhongshu No.3. Moreover, acrylamide content and acrylamide content were found to have basically similar tendencies among 11 varieties of potatoes. These findings can provide some evidence for the selection of potato varieties suitable for deep processing.

Key words：acryl amide；liquid chromatography-mass spectrometryxmyan (LC-MS/MS)；fresh-cut fried potato chips；varieties
中图分类号：TS255.2 文献标识码：A 文章编号：1002-6630(2011)07-0141-04

丙烯酰胺是一种无味白色结晶物质，分子式为$CH_2=CH-CO-NH_2$，是一种公认的神经毒素，且对实验动物具有生殖毒性、基因毒性和致癌性。1994年国际癌症研究机构(IARC)就将其列为人类可能致癌物。2002年4月，瑞典国家食品管理局和斯德哥尔摩大学联合发布公告，发现很多食品中含有丙烯酰胺，尤其在以薯条为代表的富含碳水化合物的高温加工食品中含量尤为丰富，油炸马铃薯制品中丙烯酰胺含量可高达4000μg/kg，这一结论立即引起世界卫生组织(WHO)、联合国粮农组织(FAO)以及世界各国的广泛关注，各国纷纷开始研究丙烯酰胺的检测方法，并对食品中的含量状况展开调查[1-4]。目前丙烯酰胺检测方法很多，常见的有高效液相色谱、气质联用和液质联用，本实验使用液相色谱-质谱联用(LC-MS/MS)的方法[5-6]。

收稿日期：2010-08-30
基金项目：“十一五”国家科技支撑计划项目(2009BADB9B07)
作者简介：程江华(1982—)，男，助理研究员，硕士，研究方向为食品质量安全。E-mail：elmcheng@hotmail.com
* 通信作者：闫晓明(1963—)，男，研究员，本科，研究方向为农业资源环境和农产品质量安全。
E-mail：xmyan1963@yahoo.com.cn

马铃薯是重要的粮菜兼用和工业原料作物，其水效率和光合生产率高而耐旱、耐脊薄、高产、稳产、适应性广。目前马铃薯的单位面积效益远远高于粮食作物，马铃薯加工方便、用途广泛，营养成分全和产业链长而受到全世界的高度重视。但鲜薯块茎体积大，含水量高，运输和长期贮藏有困难[7]。本实验对11个不同马铃薯品种进行鲜切油炸，对品种的还原糖含量和油炸后丙烯酰胺含量进行分析。挑选出较为适宜作为油炸类深加工的品种。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

11个马铃薯品种(中薯3号、中薯7号、中薯8号、陇薯3号、陇薯6号、大西洋、夏波蒂、费乌瑞它、D519、LK99、紫薯)由安徽省农业科学院园艺所提供，6月中旬采收后，采用现采收新鲜马铃薯作为本实验材料。

丙烯酰胺标准品(纯度99%) 美国Sigma公司；无水甲醇(色谱纯) 国药化学试剂有限公司；乙腈为色谱纯；正己烷、葡萄糖、氯化钠、硫酸镁等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

LCQ Advantage-Surveor高效液相-质谱联用仪(配电喷雾离子源和masslynx 4.0数据处理系统) 美国Thermofinnigan公司；TGL16M高速冷冻离心机 长沙湘智离心机仪器有限公司；KQ-5200型超声波清洗仪 昆山市超声仪器有限公司；SP-752型紫外-可见分光光度计 上海光谱仪器有限公司；HH-S恒温恒浴油浴锅 江苏金坛市环宇科学仪器厂；Milli-Q去离子水发生器 美国Millipore公司；2000多功能切菜机 章丘天龙食品机械厂。

1.3 方法

1.3.1 油炸鲜切薯片工艺

11个被测品种的马铃薯，清洗，去皮，用切片机切成1.5mm厚度均匀的马铃薯片，控制切片面积均匀，85℃热水中热烫180s，迅速用冷风吹去表面水分，在180℃棕榈油中油炸100s，脱油，密封袋封装，做好标识，备用。

1.3.2 还原糖的测定(3,5-二硝基水杨酸比色法)

准确称量10g马铃薯，加10mL 85%的乙醇于碾钵中碾碎，移入250mL三角瓶中，60℃水浴30min。取出立即加入1mol/L的乙酸锌和亚铁氰化钾各2mL，静置10min，过滤上清液于100mL容量瓶中，用蒸馏水定容至刻度，混匀，作为还原糖待测液备用。依次取还原糖待测液1mL，配好的DNS(3,5-二硝基水杨酸)2mL，蒸馏水2mL，在沸水浴中准确加热5min，取出，迅速冷却，定容，最后在分光光度计上于540nm波长处进行比色。

1.3.3 丙烯酰胺标准溶液配制

用无水甲醇把丙烯酰胺标准品(准确至0.0001g)配成250mL 1mg/mL的母液，在－20℃保存。用超纯水稀释母液成标准溶液，于4℃保存，保存期不超过5d。再分别用超纯水稀释成0、25、50、100、200、400、800、1600μg/kg不同含量梯度的丙烯酰胺标准溶液，过0.45μm的滤膜过滤，待测[8]。

1.3.4 样品处理

将样品置于碾钵中，捣碎混匀后准确称取样品1g于10mL试管中，加5mL正己烷，置于振荡器中振荡1min，然后在离心机中以5000r/min的转速离心10min。移去正己烷层，重复两次。在氮气下吹去残留正己烷。然后加入10mL超纯水振荡1min，加入10mL乙腈和4g硫酸镁和1g氯化钠振荡1min，静置。10000r/min冷冻离心10min，取乙腈层6mL，氮吹仪吹至近干，加1mL超纯水复容，然后过0.45μm滤膜过滤，待测[9]。

1.3.5 样品测定

在选定的质谱条件下，液质联用法测定样品中的丙烯酰胺含量，进样分析。每个马铃薯品种重复3个批次，每批次重复3个样。记录数据，用数据处理方法处理。

1.4 LC-MS/MS测定条件

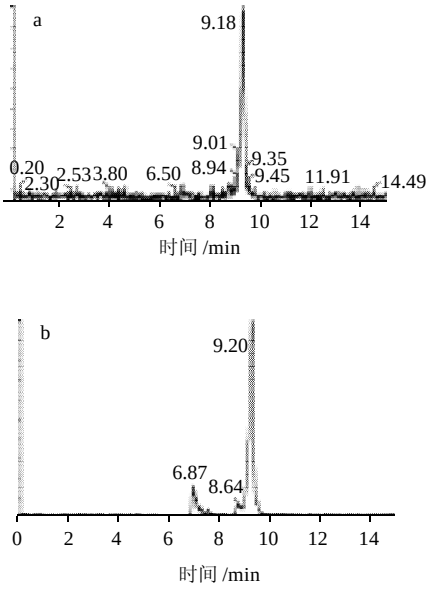
色谱条件：色谱柱为Atlantis™ d C_{18}(5μm，150mm×2.1mm)；流动相A为0.1%甲酸，流动相B为甲醇，A:B=90:10(*V*/*V*)；流速0.4mL/min，柱温30℃，进样量10μL。

质谱条件：100%乙腈和0.1%的甲酸溶液(体积比1:9)等梯度洗脱；流速为0.4mL/min，柱温30℃；ESI^+模式；毛细管电压2.5kV；锥孔电压35V，源温110℃，脱溶剂温度450℃；MRM方式定量，丙烯酰胺(72＞55)[10]，碰撞能量为5eV。

2 结果与分析

2.1 丙烯酰胺标准曲线线性关系考察

用1mg/mL的母液稀释成10mg/L的标准溶液，适量吸取上述标准溶液分别用超纯水稀释成质量浓度为0、25、50、100、200、400、800、1600μg/mL的溶液梯度，过0.45μm的滤膜过滤，待测。依次取10μL进样，用MASSlynx V4.0软件计算峰面积并绘制标准曲线，以丙烯酰胺含量为横坐标，以丙烯酰胺峰面积为纵坐标，标准方程为：$y=4.7614x-12.274$($R^2=0.9999$)，在25～1600μg/kg的范围内呈现良好的线性关系，符合定量要求。



a. 丙烯酰胺标准品；b.丙烯酰胺样品。

图 1 100μg/kg 丙烯酰胺标准品和样品丙烯酰胺溶液对比色谱图

Fig.1 Chromatograms of acrylamide standard and sample at 100μg/kg

由图 1 可知，丙烯酰胺标准品出峰时间在 9.18min，样品出峰时间在 9.20min，出峰时间一致。

2.2 重现性实验

精密称取 5 份样品，质量分别为：1.0132、1.0201、1.0105、1.0096、0.9983g，样品按 1.3.4 节方法处理，进样分析，测定丙烯酰胺含量分别为：189.6、181.7、186.1、178.9、182.4μg/kg，平均含量为 183.7μg/kg，RSD 为 2.27%(n=5)，表明该方法重现性好。

2.3 精密性实验

取同一供试样品溶液，按 1.3.5 节色谱条件重复进样 5 次，测定峰面积，结果分别为：6872、6875、6876、6869、6874，平均值为 6873.2，RSD 为 3.1%(n=5)，表明该方法精密度很高。

2.4 回收率实验

按照样品处理的方法对低、中、高水平丙烯酰胺的代表性样品进行预处理，LC-MS/MS 测其含量，然后在 3 个样品中分别加入 10、100、1000μg/kg 的标准溶液，经处理后再次测其含量，每个样品重复测定 3 次，计算平均加标回收率，结果如表 1 所示。

表 1 回收率实验结果(n=3)

Table 1 Spike recovery test results (n=3)

项目	添加标量 /(μg/kg)		
	10	100	1000
回收率 /%	89.7	93.6	94.9
RSD/%	2.31	1.02	1.05

由表 1 可知，平均回收率为 92.73%，RSD 为 1.46%，满足测定要求。

2.5 11 个马铃薯品种丙烯酰胺含量

表 2 11 个不同品种的丙烯酰胺含量

Table 2 Acrylamide contents in 11 kinds of fried potato chips

品种	中薯3号	中薯7号	中薯8号	陇薯3号	陇薯6号	大西洋
含量 /(μg/kg)	1755.5	275	1824.5	193.3	1327.2	983
品种	夏波蒂	费乌瑞它	D519	LK99	紫薯	
含量 /(μg/kg)	1723	894.9	293.9	554.2	873.6	

由表 2 可知，陇薯 3 号、中薯 7 号、D519 这 3 个品种的丙烯酰胺含量最低，分别为 193.3、275、293.9μg/kg；丙烯酰胺含量较高的是中薯 8 号、中薯 3 号、夏波蒂，丙烯酰胺含量分别是 1824.5、1755.5、1723μg/kg。最高含量的中薯 8 号比含量最低的陇薯 3 号差别近 10 倍。本实验所测的丙烯酰胺的含量范围为 193.3～1824.5μg/kg，与章宇等[10]的检测结果范围相一致。

2.6 不同品种间丙烯酰胺含量与还原糖之间的关系

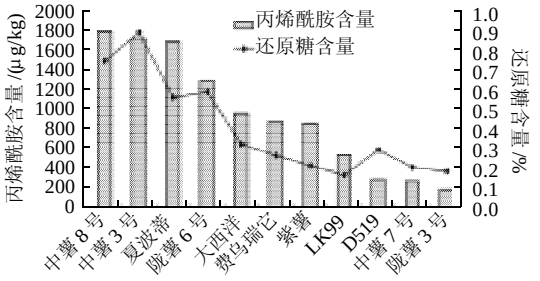


图 2 11 品种丙烯酰胺含量和还原糖含量的趋势图

Fig.2 Tendencies of acrylamide contents and acrylamide contents among 11 varieties of potatoes

由图 2 可知，丙烯酰胺的含量和还原糖之间的趋势基本一致，证实了还原糖含量的高低与对油炸产生丙烯酰胺有一定的相关度。但是有个别品种之间略微有区别，其中差别最大的是 D519 和夏波蒂，如何秀丽等[11]、张根义[12]和袁媛等[13]研究的结果相似，可能与不同品种之间的蛋白质含量特别是天门冬酰胺含量有一定的关系。

3 结论与讨论

本实验研究 11 个不同马铃薯品种，在设定相同的条件下进行新鲜马铃薯鲜切油炸薯片实验，采用液相-质谱联用检测其不同品种的丙烯酰胺含量，操作简单，方法精密度、准确度较高，定性准确。在本实验中，检测出丙烯酰胺含量较低的是陇薯 3 号、中薯 7 号、D519 等，比较适合于马铃薯鲜切油炸深加工。而丙烯酰胺含量较高的是中薯 8 号、中薯 3 号、夏波蒂等，较为不适宜作为鲜切油炸加工。马铃薯还原糖含量趋势与丙烯酰胺产生的有一定的相关性，但具体机理和影响因子

还需要进一步研究。本研究结果为鲜切油炸马铃薯片深加工品种的确定提供了一定的依据。

参 考 文 献：

[1] MOTTRAM D S, WEDZIEHAB L, DODSONA T. Acrylamide is formed in the Mailard reaction[J]. Nature, 2002, 419: 448-449.

[2] STADLE R H, BLANK I, VARGA N, et al. Acrylamide from Maillard reaction products[J]. Nature, 2002, 419: 449-450

[3] BECALSKI A, LAU B P, LEWIS D, et al. Acrylamide in food: occurrence, sources and modeling[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(3): 802-808.

[4] 欧仕益, 张璟, 黄才欢, 等. 食品中的丙烯酰胺问题研究进展[J]. 食品科技, 2003(7): 64-66.

[5] ROSEN J, HEILENAS K E. Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography, tandem mass spectrome- try[J]. Analyst, 2002, 127(7): 880-882.

[6] 何爱桃, 杨胜园, 薛金花, 等. 固相萃取高效液相色谱法测定油炸食品中丙烯酰胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2453-2454.

[7] ZYZAK D V, SANDERS R A, STOJANOVIC M, et al. Acrylamide formation mechanism in heated foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(16): 4782-4787.

[8] YAYLAYAN V A, WNOROWSKI A, PEREZLOCAS C. Why asparagine needs carbohydrates to generate acrylamide[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(6): 1753-1757.

[9] WANG Hao, LIU Yanqin, YANG Hongmei, et al. Why asparagines needs carbohydrates to generate acrylamide[J]. Nation Food Quality and Safety Supervision and Inspection Center, 2009, 30(2): 108-110.

[10] 章宇, 焦晶晶, 张英, 等. 液相色谱 - 串联质谱法测定焙烤和油炸食品中丙烯酰胺的含量[J]. 中国食品学报, 2007, 7(1): 131-137.

[11] 何秀丽, 谭兴和, 王燕, 等. 油炸马铃薯片中丙烯酰胺形成的影响因素的研究[J]. 食品科技, 2007(3): 54-58.

[12] 张根义. 热加工食品中丙烯酰胺的形成机理和风险分析[J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22(4): 91-99.

[13] 袁媛, 刘野, 陈芳, 等. 葡萄糖 / 天冬酰胺模拟体系中丙烯酰胺的产生及其机理研究[J]. 中国食品学报, 2006, 36(1): 1-5.