

甘氨酸和淀粉膜对面包中丙烯酰胺的协同控制作用

刘洁¹, 王亚丹¹, 满勇², 刘亚伟¹, 张胜红³, 刁小琼^{2,*}

(1.河南工业大学粮油食品学院, 小麦和玉米深加工国家工程实验室, 河南 郑州 450001;
2.河南工业大学化学化工与环境学院, 河南 郑州 450001; 3.北京石油化工学院, 北京 102617)

摘要: 研究面包配料中添加甘氨酸和在面团表面涂刷淀粉膜对面包表皮中丙烯酰胺的协同控制作用。甘氨酸对丙烯酰胺的抑制效果非常显著, 当甘氨酸的添加量为面粉的0.1%时, 对丙烯酰胺的抑制率达到80.5%; 当甘氨酸添加量为面粉的3%时, 能将丙烯酰胺含量减少到检测限($<1\text{ }\mu\text{g/kg}$)以下。在对面团进行焙烤前, 将面团表面涂刷不同的淀粉膜, 能够抑制面包中的丙烯酰胺20%以上; 抑制效果由高到低分别为: 混合淀粉膜>马铃薯淀粉膜>玉米淀粉膜。将两种方法结合, 甘氨酸在低添加量(0.1%)时结合玉米淀粉膜, 对丙烯酰胺的抑制率增加到85.1%, 同时还能较好地保持面包的外观颜色。甘氨酸与天冬酰胺竞争底物和淀粉膜中限制性前体物质天冬酰胺的大量减少, 是面包中丙烯酰胺的生成量显著降低的主要原因。

关键词: 丙烯酰胺; 甘氨酸; 淀粉膜; 面包; 协同控制

Synergistic Effect of Glycine and Starch Coating on Reduction of Acrylamide in Bread

LIU Jie¹, WANG Yadan¹, MAN Yong², LIU Yawei¹, ZHANG Shenghong³, DIAO Xiaoqiong^{2,*}

(1. National Engineering Laboratory for Wheat & Corn Further Processing, College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Chemical Engineering and Environment, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 3. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The aim of this paper was to explore the synergistic effect of adding glycine and starch coating on reduction of acrylamide in bread crust. The inhibitory effect of glycine was significant. The percentage inhibition of acrylamide was 80.5% when glycine was added at 0.1% to flour and no acrylamide was detected at an addition level of 3%. Starch coating on the surface of the fermented dough prior to baking decreased acrylamide content by more than 20%. The inhibitory effects of different starch coatings were in the decreasing order of mixed starch coating > potato starch coating > corn starch coating. The inhibitory effect of corn starch coating was increased to 85.1% when the addition level of glycine was 0.1% while maintaining the attractive color of bread. The significant decrease in the acrylamide content in bread was due to substrate competition between glycine and asparagine in the Maillard reaction and the reduction of a significant amount of the limiting precursor asparagine in coating-forming solutions.

Keywords: acrylamide; glycine; starch coating; bread; synergistic effect

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816006

中图分类号: TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 16-0034-06

引文格式:

刘洁, 王亚丹, 满勇, 等. 甘氨酸和淀粉膜对面包中丙烯酰胺的协同控制作用[J]. 食品科学, 2018, 39(16): 34-39.
DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816006. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Jie, WANG Yadan, MAN Yong, et al. Synergistic effect of glycine and starch coating on reduction of acrylamide in bread[J]. Food Science, 2018, 39(16): 34-39. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816006.
<http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2017-05-04

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31301553); 河南省高等学校重点科研项目(15A550008);
北京石油化工学院开放课题(51000489); 小麦和玉米深加工国家工程实验室开放课题(001244)

第一作者简介: 刘洁(1979—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为谷物化学。E-mail: liujie@haut.edu.cn

*通信作者简介: 刁小琼(1983—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为有机化学。E-mail: xqdiao@haut.edu.cn

丙烯酰胺被国际癌症研究机构列入2A类致癌物，即人类可能致癌物^[1]。2002年4月，瑞典国家食品管理局和瑞典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，尤其是富含碳水化合物食品经过煎炸烤等高温加工处理时会产生含量不等的丙烯酰胺^[2]。消费者直接接触的丙烯酰胺主要来自于摄入的热加工的高碳水化合物食物，如薯片、薯条、焙烤谷物（玉米片、麦片等）和面包^[3]。被誉为西方“食品之母”的面包占丙烯酰胺暴露量的20%左右^[4]。据报道从1 294个样品中检测的面包中丙烯酰胺平均含量为446 μg/kg，最高为3 436 μg/kg^[5]。

2002年Mottram^[6]和Stadler^[7]等初步解释了丙烯酰胺的形成机理：食品中的还原糖（葡萄糖和果糖）和氨基酸（天冬酰胺）在高温加热过程中发生的美拉德反应是形成丙烯酰胺的主要途径。其中以Strecker途径和N-糖苷途径为主；丙烯酸途径由于受自由氨的限制，虽然在食品中常见但生成丙烯酰胺的量比较少^[8]。根据丙烯酰胺的形成机理，以及影响焙烤食品中丙烯酰胺形成的因素（前体物质、水分、酸碱环境、油脂氧化、阳离子、抗氧化剂和加工工艺）^[9]，总结面包中丙烯酰胺的控制措施主要有：通过天冬酰胺酶^[10-11,15]或者发酵减少生成丙烯酰胺的前体物质天冬酰胺^[12-15]，添加抑制剂干预产生丙烯酰胺的反应途径^[16-18]，优化加工工艺等^[19-21]。在这些方法中，发酵是制作面包的过程中必不可少的一步，调整加工工艺往往会降低一些食品原有的感官品质，而添加抑制剂法操作简单、成本较低。本课题组前期的研究结果表明甘氨酸对丙烯酰胺生成的抑制，是其既与天冬酰胺竞争底物又与丙烯酰胺发生反应的综合效果^[22]。课题组还通过对模拟体系中甘氨酸与丙烯酰胺在高温下的反应产物的结构鉴定，不仅为甘氨酸与丙烯酰胺发生亲核加成反应的假说提供了科学证据，还提出了甘氨酸先经氧化再与丙烯酰胺发生加成反应的新途径^[23]。已有研究表明，无论是将甘氨酸添加到制作面包的配料中，还是将甘氨酸溶液喷洒在面团表面，都能降低面包中的丙烯酰胺含量，但是添加甘氨酸后面包颜色会变深^[24]。面包中检测到的丙烯酰胺主要集中在面包表皮^[25]，因而本课题组借鉴商业烘焙产品中经常使用上光剂以提高其风味和外观的方法，弥补甘氨酸抑制丙烯酰胺生成的同时对面包色泽的不利影响。上光剂经常由全蛋液，或者各种糖醇、食用胶、淀粉类物质组成^[26]。已有报道确认了破损淀粉由于导致还原糖含量的增加与丙烯酰胺的生成量呈正相关^[27-28]。而课题组实验发现淀粉膜对于丙烯酰胺的生成与面包配料中的淀粉颗粒及破损淀粉的作用不同，将淀粉膜涂刷在发酵面团表面，能够对丙烯酰胺的生成起到有效的抑制作用^[29]。因此本实验将制作面包的配料中添加甘氨酸，与面团表面涂刷淀粉膜的方法相结合，研究两种方法对面包中丙烯酰胺的协同控制作用，既为控制有

害物丙烯酰胺提供新技术，又有助于拓展淀粉在食品安全领域的新用途。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新良B80面粉 新乡市新良粮油加工有限责任公司；酵母 安琪酵母股份有限公司；玉米淀粉、马铃薯淀粉 河南永乐生物工程有限公司；甘油（食品级） 连云港友进食品添加剂技术开发有限公司；丙烯酰胺（纯度>99.9%） 加拿大Bio Basic公司；D-葡萄糖 北京百灵威公司；L-天冬酰胺和甘氨酸（纯度≥99%） 美国Amresco公司；异硫氰酸苯酯、甲酸（纯度≥98%） 美国Sigma-Aldrich公司；乙腈、甲醇（均为色谱纯） 美国Honeywell公司；3,5-二硝基水杨酸 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

液相色谱-质谱联用仪（配有电喷雾离子源及MassLynx数据处理系统） 美国Waters公司；高效液相色谱系统（配有可变波长紫外检测器和LCsolution色谱工作站）、UV-2700紫外-可见分光光度计 日本Shimadzu公司；CR-400色彩色差计 日本Konica Minolta公司；DC-236S冻藏醒发箱 新麦机械有限公司；层炉烤箱 高比烘焙设备有限公司。

1.3 方法

1.3.1 涂刷在面团表面的淀粉膜的制备

玉米原淀粉（5 g）和羧甲基纤维素（食品级，0.3 g）用100 mL去离子水调成淀粉乳，用1.25 g甘油塑化，在75 °C的水浴中糊化30 min，均质1 200 r/min，持续2 min，采用抽真空的方法脱气，压力为-0.09 MPa。马铃薯淀粉膜的制备同玉米淀粉膜的制备，调整淀粉糊化的水浴温度为71 °C。玉米和马铃薯的混合淀粉膜的制备同玉米淀粉膜的制备。

1.3.2 面包的制作

面包的加工工艺：面粉及配料称量（面粉300 g、酵母3 g、盐3 g、水150 mL）在搅拌机中混合→混合搅打（一档（91 r/min）搅拌23 min，二档（200 r/min）搅拌3 min形成面团）→压片→成型→醒发（38~40 °C，相对湿度80%~90%，2.5 h）→烘烤（底火210 °C，面火190 °C，10 min）→冷却→成品→包装。

在面包配料中添加不同质量分数（面粉的0.1%、0.5%、1%、3%）的甘氨酸，研究甘氨酸对面包中丙烯酰胺生成的抑制效果。在面团焙烤前将其表面分别涂刷一层厚约1 mm的玉米淀粉膜，马铃薯淀粉膜，混合淀粉膜，并将面团重新放置于醒发箱中吸收1 min后，再放入烤箱中焙烤。研究淀粉膜对面包中丙烯酰胺生成的抑制效果。

在面包配料中添加不同质量分数的甘氨酸与涂刷淀粉膜方法相结合, 研究两种方法对面包中丙烯酰胺生成的协同抑制效果。

参考Ahrné等^[20]的方法用手术刀将面包皮剥刮下来, 分别对面包皮和面包瓤进行丙烯酰胺含量的测定。

1.3.3 还原糖的测定

还原糖含量以葡萄糖为标准品使用3,5-二硝基水杨酸法进行分析测定^[30]。

1.3.4 天冬酰胺和甘氨酸的测定^[31-32]

1.3.4.1 样品前处理

0.5 g样品溶于15 mL 50 °C的50%乙醇溶液, 50 °C条件下振荡提取20 min, 在7 200×g条件下离心15 min。准确量取上清液0.2 mL置于1 mL离心管中, 加入三乙胺乙腈溶液(14 mL三乙胺加8.6 mL乙腈)0.1 mL, 异硫氰酸苯酯-乙腈溶液(异硫氰酸苯酯25 μL加2 mL乙腈)0.1 mL, 混匀, 室温放置1 h, 然后加入正己烷0.4 mL, 振摇后放置10 min, 取下层溶液, 用0.45 μm滤膜过滤。

1.3.4.2 标准溶液的配制

准确称取25 mg天冬酰胺和甘氨酸标准品用超纯水溶解并定容至100 mL的容量瓶中, 配制成0.25 mg/mL的母液, 再配制成50、40、25、20、12.5、10、5 μg/mL的系列标准溶液, 按上述方法衍生后, 使用有机滤膜过滤。

1.3.4.3 色谱条件

色谱柱: Venusil-AA氨基酸分析柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流速1.0 mL/min; 流动相A: 称取15.2 g醋酸钠, 加水1 850 mL, 溶解后用冰醋酸调pH 6.5, 然后加乙腈140 mL, 混匀, 用0.45 μm滤膜过滤; 流动相B: 80%乙腈溶液; 柱温40 °C; 进样量20 μL; 紫外检测器: 波长254 nm。按表1进行梯度洗脱。

表1 氨基酸分析洗脱程序

Table 1 HPLC gradient elution for analysis of amino acids

时间/min	流动相体积分数/%		甘氨酸添加量/%	淀粉膜		
	A醋酸钠-乙腈溶液	B 80%乙腈溶液		玉米	马铃薯	混合
0	100	0				
4	97	3				
16	89	11				
17	79	21				
20	0	100				
24	0	100				
27	100	0				
32	100	0				

1.3.5 丙烯酰胺的测定

面包中丙烯酰胺的提取纯化及定量分析参考文献[33]的方法。将丙烯酰胺在对照面包和添加甘氨酸或/和涂刷淀粉膜的面包中的质量浓度分别表示为 C_{ctr} 和 C_{g+s} , 甘氨酸或/和淀粉膜对丙烯酰胺的抑制率 r_{inh} , 公式如下:

$$r_{inh}/\% = \frac{C_{ctr} - C_{g+s}}{C_{ctr}} \times 100$$

1.3.6 面包表皮的颜色分析

焙烤结束时立即将面包从烤箱中取出, 冷却之后用CR-400色彩色差计测定其颜色的 L^* 、 a^* 、 b^* 值。

1.4 数据处理

丙烯酰胺含量及其前体物质含量之间的显著性差异使用SPSS 16.0软件中的方差分析和Duncan's新复极差法在0.05水平进行分析比较。

2 结果与分析

2.1 甘氨酸和淀粉膜对面包中丙烯酰胺生成量的影响

2.1.1 添加甘氨酸对丙烯酰胺生成量的影响

甘氨酸同配料与面粉混合, 经过面团调制、整型、发酵、焙烤之后, 与之前的文献报道一致, 丙烯酰胺只在表皮中检测到, 在面包瓤中未检出(<1 μg/kg)^[25]。面包皮中丙烯酰胺的含量变化如表2所示。甘氨酸的抑制效果非常显著, 当甘氨酸的添加量为面粉的0.1%时, 即面粉中甘氨酸添加量为1.33 mmol/100 g时, 丙烯酰胺的抑制率达到80.5%。与之前报道的结果相近, Bråthen等^[34]在酵母发酵面包时, 面粉中甘氨酸添加量为81 mmol/kg能降低面包皮中73%~96%的丙烯酰胺。当甘氨酸的添加量再增大, 面包皮中的丙烯酰胺含量在检测限以下(<1 μg/kg)。因此抑制剂甘氨酸的选择既不需要高的添加量, 又能达到很好的抑制效果。

表2 不同甘氨酸添加量、不同淀粉膜包裹的面包中丙烯酰胺的生成量

Table 2 Acrylamide contents in bread crust with different amounts of added glycine or starch coating prior to baking

样品	对照面包	甘氨酸添加量/%			淀粉膜		
		0.1	0.5	1	3	玉米	马铃薯
丙烯酰胺含量/(μg/kg)	184.1±19.7 ^a	35.8±7.2 ^a	ND	ND	ND	137.7±4.1 ^a	118.8±5.7 ^a

注: ND.未检出; 不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

2.1.2 淀粉膜对丙烯酰胺生成量的影响

在发酵面团表面涂刷淀粉膜之后再焙烤, 测得面包表皮中的丙烯酰胺含量都能显著降低(表2, $P<0.05$)。混合淀粉膜包裹的面包表皮中的丙烯酰胺含量最低, 但仍在100 μg/kg以上, 淀粉膜对丙烯酰胺的抑制效果没有在面粉中添加甘氨酸的抑制效果显著。甘氨酸虽然对丙烯酰胺的抑制效果显著, 但是甘氨酸对于面包表皮颜色的影响不受消费者喜欢; 淀粉膜刚好作用在面包中丙烯酰胺集中的面包皮上, 而且只在生成丙烯酰胺的加工环节焙烤过程起作用, 同时还能缓解甘氨酸对美拉德反应颜色的影响; 因而将添加甘氨酸与面团表面涂刷淀粉膜结合, 将协同控制面包中丙烯酰胺的生成, 并充分发挥两个方法的优点。

2.1.3 添加甘氨酸和涂刷淀粉膜协同对丙烯酰胺生成量的影响

无论是哪种淀粉膜, 同种淀粉膜包裹的面包表皮中

丙烯酰胺的含量与甘氨酸质量浓度呈正相关，与没有淀粉膜包裹的情况不同。即随着甘氨酸添加量的增加，丙烯酰胺含量增加，但都能在甘氨酸添加量为3%的时候将丙烯酰胺的含量降低到检测限以下（表3）。Fink^[24]、Bråthen^[34]等将甘氨酸添加到面团中，面包皮中产生的丙烯酰胺根据甘氨酸添加量的不同有增加也有减少。实际能够检测到的丙烯酰胺含量是其生成量与消除量的综合体现。由于淀粉膜的持水作用改变了面团表面在焙烤过程中生成丙烯酰胺的关键反应条件，比如降低面团表面温度^[29]，丙烯酰胺的生成延迟，削弱了甘氨酸对丙烯酰胺的消除作用^[23]。因而当面团表面涂刷有淀粉膜时，甘氨酸对丙烯酰胺的抑制作用与无淀粉膜的情况不同。当甘氨酸添加量增加到3%时，增加了甘氨酸与丙烯酰胺反应的优势，进而凸显出甘氨酸对丙烯酰胺的抑制作用。

表3 添加甘氨酸与涂刷淀粉膜协同作用的面包中丙烯酰胺的生成量
Table 3 Acrylamide contents in bread crust with glycine addition and starch coating

甘氨酸 添加量/%	丙烯酰胺生成量/(μg/kg)		
	玉米淀粉膜	马铃薯淀粉膜	混合淀粉膜
0.1	27.4±7.4 ^{bC}	44.7±5.0 ^{aC}	42.7±2.8 ^{aC}
0.5	87.4±4.8 ^{aB}	62.9±4.4 ^{bB}	62.4±6.1 ^{bB}
1	145.8±3.5 ^{aA}	94.9±6.3 ^{cA}	121.9±4.6 ^{bA}
3	ND	ND	ND

注：ND未检出；不同小写字母表示同行数据间差异显著($P<0.05$)；不同大写字母表示同列数据间差异显著($P<0.05$)。下同。

在甘氨酸的添加量为0.1%和0.5%时，相同的甘氨酸添加水平，马铃薯淀粉膜与混合淀粉膜包裹的面包表皮中的丙烯酰胺含量差异不显著($P>0.05$)。在甘氨酸添加量为0.1%时结合淀粉膜，对丙烯酰胺的抑制率均在75%以上，玉米淀粉膜包裹的面包表皮中丙烯酰胺含量最低，这可能是由于玉米淀粉膜中天冬酰胺的含量最低导致（表4）。当抑制剂甘氨酸的添加量分别为面粉的0.5%、1%时结合淀粉膜，对丙烯酰胺的抑制率分别均在50%、20%以上。在甘氨酸添加量为0.5%和1%时，均为玉米淀粉膜包裹的面包表皮中丙烯酰胺含量最高。这可能是因为马铃薯淀粉膜和混合淀粉膜中的天冬酰胺和甘氨酸含量显著高于玉米淀粉膜($P<0.05$)，而甘氨酸对丙烯酰胺的抑制作用通常在天冬酰胺含量较高的情况下才会明显表现出来^[24,35]，因此表现为甘氨酸对丙烯酰胺的消除作用，大于天冬酰胺含量增加导致的丙烯酰胺含量的增加。

当甘氨酸添加量小于1%时，其对丙烯酰胺的抑制作用会受到淀粉膜的影响；当甘氨酸添加量达到3%时，抑制剂甘氨酸的作用占主导地位，明显强于淀粉膜的作用。

2.2 甘氨酸和淀粉膜对发酵后面团中前体物质的影响

不同量的甘氨酸添加到面粉之后形成面团并经过调制、整型和发酵之后，发酵面团中的甘氨酸含量几乎仍

然维持在添加量的水平，Mustafa等^[35]也证实了发酵过程中不消耗甘氨酸。由于甘氨酸对丙烯酰胺的抑制作用是甘氨酸与天冬酰胺竞争底物还原糖，甘氨酸又与丙烯酰胺发生反应的综合效果^[22-23]。与对照面团相比，从天冬酰胺和还原糖的含量变化（表4）可以推测，在发酵过程中甘氨酸的存在会影响天冬酰胺和葡萄糖的利用率。但是甘氨酸添加量不同，天冬酰胺和葡萄糖的含量都无显著变化($P>0.05$)。

天冬酰胺在面团中的含量为0.19~0.33 mmol/100 g（表4），与Surdyk^[25]、Fredriksson^[36]等在发酵之后的面团中检测到的天冬酰胺含量相当^[25,36]。淀粉膜中天冬酰胺的含量为0.65~2.31 μmol/100 g（表4）。添加甘氨酸的面团中天冬酰胺含量是淀粉膜中天冬酰胺含量的125~442倍，对照面团中天冬酰胺含量是淀粉膜中天冬酰胺含量的83~292倍。淀粉膜中的还原糖含量与面团中还原糖含量相当。谷物类食品中生成丙烯酰胺的限制性前体物质是天冬酰胺^[37]，而面包中的丙烯酰胺主要存在于表皮，将淀粉膜涂刷在面团表面，相对于面团而言表皮中天冬酰胺含量显著降低，因此导致面包皮中丙烯酰胺的生成量降低。

表4 不同甘氨酸添加量的面团及不同淀粉膜中天冬酰胺、甘氨酸、葡萄糖含量

Table 4 Contents of asparagine, glycine and reducing sugar in dough with different amounts of glycine addition and in starch coating forming solutions

样品	天冬酰胺/($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)	甘氨酸/($\mu\text{mol}/100\text{ g}$)	还原糖/($\text{mmol}/100\text{ g}$)
对照面团	190±30 ^b	90±10 ^e	7.03±0.19 ^b
0.1%甘氨酸	270±50 ^a	1 290±10 ^d	12.69±0.23 ^a
0.5%甘氨酸	280±50 ^a	6 540±90 ^c	12.27±0.23 ^a
1%甘氨酸	330±150 ^a	13 040±130 ^b	12.24±0.17 ^a
3%甘氨酸	270±120 ^a	36 680±740 ^a	12.61±0.39 ^a
玉米淀粉膜	0.65±0.01 ^c	0.32±0.04 ^c	9.56±0.31 ^b
马铃薯淀粉膜	1.40±0.04 ^b	0.78±0.02 ^b	9.40±0.29 ^b
混合淀粉膜	2.31±0.03 ^a	1.53±0.04 ^a	13.21±0.20 ^a

注：面团之间和淀粉膜之间分别进行显著性检验，不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

2.3 添加甘氨酸和涂刷淀粉膜对面包颜色的影响

马铃薯淀粉膜包裹的面包表皮与对照面包相比偏橙色，虽然马铃薯淀粉膜能明显提升面包表皮的亮度(L^*)，但是玉米淀粉和马铃薯淀粉混合之后的淀粉膜明显降低了面包表皮的亮度。在不涂刷淀粉膜的情况下，随着甘氨酸添加量的增加，虽然面包色差与对照面包相近，但是面包表皮的亮度逐渐降低，面包皮的颜色由黄色逐渐变为红褐色甚至颜色较暗的褐色。红绿值(a^* 值)随着甘氨酸的添加量增加逐渐增大，但当甘氨酸添加量为达到3%时， a^* 值又下降。 L^* 值与 b^* 值的变化趋势一样。由计算色差的公式 $\Delta E^*=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 可判断，面包皮中 ΔE^* 值的变化趋势与 L^* 值

的变化趋势相近。玉米淀粉膜对面包皮颜色的 a^* 值的影响与其他淀粉膜的变化趋势差别较大。

表 5 面包表皮的颜色参数
Table 5 Color parameters of bread crusts

不同处理的面包	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	
对照面包	78.6±0.1	0.8±0.1	13.2±0.1	22.8±0.0	
玉米淀粉膜	77.8±0.1	0.2±0.1	13.5±0.1	23.6±0.0	
马铃薯淀粉膜	80.0±0.3	1.1±0.1	14.8±0.2	22.5±0.1	
混合淀粉膜	70.5±0.1	0.9±0.1	14.7±0.1	30.6±0.0	
无淀粉膜	79.2±0.1	0.5±0.1	14.1±0.1	22.8±0.1	
0.1% 甘氨酸	玉米淀粉膜	83.4±0.2	0.3±0.0	11.6±0.1	17.9±0.2
马铃薯淀粉膜	76.7±0.3	1.1±0.1	10.3±0.1	23.2±0.2	
混合淀粉膜	78.8±0.3	0.4±0.1	14.0±0.2	23.1±0.1	
无淀粉膜	77.5±0.1	1.0±0.2	9.9±0.1	22.3±0.0	
0.5% 甘氨酸	玉米淀粉膜	76.3±0.3	1.1±0.1	12.1±0.2	24.3±0.3
马铃薯淀粉膜	83.3±0.4	0.6±0.1	13.8±0.2	19.3±0.1	
混合淀粉膜	83.1±0.3	0.7±0.2	13.4±0.3	19.2±0.0	
无淀粉膜	76.2±0.2	1.2±0.2	9.2±0.1	23.3±0.2	
1% 甘氨酸	玉米淀粉膜	76.7±0.3	0.1±0.0	11.1±0.2	23.5±0.2
马铃薯淀粉膜	73.0±0.3	0.3±0.0	11.7±0.3	27.1±0.1	
混合淀粉膜	79.1±0.4	0.9±0.1	15.8±0.5	23.9±0.0	
无淀粉膜	77.3±0.5	0.4±0.1	10.5±0.2	22.7±0.3	
3% 甘氨酸	玉米淀粉膜	75.9±0.4	0.1±0.0	10.5±0.2	24.0±0.2
马铃薯淀粉膜	83.0±0.2	1.2±0.2	15.1±0.3	20.4±0.1	
混合淀粉膜	79.4±0.3	0.5±0.1	12.5±0.2	21.7±0.1	

3 结 论

本实验研究了甘氨酸和淀粉膜协同对面包中丙烯酰胺的抑制效果,当甘氨酸的添加量小于1%时,其对丙烯酰胺的抑制作用会受到淀粉膜的影响;当甘氨酸的添加量达到3%时,抑制剂甘氨酸的作用占主导地位,明显强于淀粉膜的作用。在对面团进行焙烤前,将面团表面涂刷不同的淀粉膜,能够抑制面包皮中的丙烯酰胺20%以上。添加甘氨酸能提高淀粉膜对丙烯酰胺的抑制率,在甘氨酸添加量为面粉的0.1% (1.33 mmol/100 g) 时,玉米淀粉膜的抑制率增加到85.1%。将面包皮的颜色变化作为感官评价的一个方面,添加甘氨酸协同表皮包裹淀粉膜,既能有效抑制丙烯酰胺的生成,又能较好地保持面包的外观颜色。因此其可以作为简单、方便、快捷、安全的抑制丙烯酰胺的方法应用到生产中,降低丙烯酰胺的暴露量,保障消费者的饮食健康。

参考文献:

- [1] International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: some industrial chemicals[J]. IARC, 1994, 60(73): 389-433.
- [2] TAREKE E, RYDBERG P, KARLSSON P, et al. Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2002, 50(17): 4998-5006. DOI:10.1021/jf020302f.
- [3] SAMUELSON G. Acrylamide in food—an update[J]. Scandinavian Journal of Nutrition, 2002, 46(4): 157. DOI:10.1080/110264802762225264.
- [4] KERAMAT J, LEBAIL A, PROST C, et al. Acrylamide in baking products: a review article[J]. Food and Bioprocess Technology, 2011, 4(4): 530-543. DOI:10.1007/s11947-010-0495-1.
- [5] RAATIKAINEN M, KRONLÖF E, SALOVAARA H, et al. Acrylamide in rye bread—a risk in finnish diet[J]. Toxicology Letters, 2015, 238(2): 2-13. DOI:10.1016/j.toxlet.2015.08.240.
- [6] MOTTRAM D S, WEDZICHA B L, DODSON A T. Acrylamide is formed in the Maillard reaction[J]. Nature, 2002, 419: 448-449. DOI:10.1038/419448a.
- [7] STADLER R H, BLANK I, VARGA N, et al. Acrylamide from Maillard reaction products[J]. Nature, 2002, 419: 449-450. DOI:10.1038/419449a.
- [8] 刘洁,袁媛,赵广华,等.食品中丙烯酰胺形成途径的研究进展[J].中国粮油学报,2009,24(2): 160-163.
- [9] 刘洁,刘晓杰,刘亚伟.焙烤食品中生成丙烯酰胺的影响因素[J].粮油加工,2014(7): 66-71.
- [10] MOHAN KUMAR N S, SHIMRAY C A, INDRANI D, et al. Reduction of acrylamide formation in sweet bread with *L*-asparaginase treatment[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(3): 741-748. DOI:10.1007/s11947-013-1108-6.
- [11] XU F, ORUNA-CONCHA M J, ELMORE J S. The use of asparaginase to reduce acrylamide levels in cooked food[J]. Food Chemistry, 2016, 210(1): 163-171. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.04.105.
- [12] KATSAITI T, GRANBY K. Mitigation of the processing contaminant acrylamide in bread by reducing asparagine in the bread dough[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2016, 33(9): 1402-1410. DOI:10.1080/19440049.2016.1217068.
- [13] BARTKIENE E, JAKOBSONE I, JUODEIKIENE G, et al. Effect of fermented *Helianthus tuberosus* L. tubers on acrylamide formation and quality properties of wheat bread[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 54(2): 414-420. DOI:10.1016/j.lwt.2013.05.015.
- [14] BARTKIENE E, JAKOBSONE I, JUODEIKIENE G, et al. Effect of lactic acid fermentation of lupine wholemeal on acrylamide content and quality characteristics of wheat-lupine bread[J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2013, 64(7): 890-896. DOI:10.3109/09637486.2013.805185.
- [15] CIESAROVÁ Z, KUKUROVÁ K, MIKUŠOVÁ L, et al. Nutritionally enhanced wheat-oat bread with reduced acrylamide level[J]. Quality Assurance and Safety of Crops & Foods, 2014, 6(3): 327-334. DOI:10.3920/QAS2013.0371.
- [16] LI J W, ZUO J, QIAO X G, et al. Effect of garlic powder on acrylamide formation in a low-moisture model system and bread baking[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(3): 893-899. DOI:10.1002/jsfa.7162.
- [17] ZOU Y Y, HUANG C H, PEI K H, et al. Cysteine alone or in combination with glycine simultaneously reduced the contents of acrylamide and hydroxymethylfurfural[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63(1): 275-280. DOI:10.1016/j.lwt.2015.03.104.
- [18] DIANA M, RAFECAS M, QUILEZ J. Free amino acids, acrylamide and biogenic amines in gamma-aminobutyric acid enriched sourdough and commercial breads[J]. Journal of Cereal Science, 2014, 60(3): 639-644. DOI:10.1016/j.jcs.2014.06.009.
- [19] PRZYGODZKA M, PISKULA M K, KUKUROVÁ K, et al. Factors influencing acrylamide formation in rye, wheat and spelt breads[J]. Journal of Cereal Science, 2015, 65(1): 96-102. DOI:10.1016/j.jcs.2015.06.011.

- [20] AHRNÉ L, ANDERSSON C G, 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 Science and Technology*, 2007, 40(10): 1708-1715. DOI:10.1016/j.lwt.2007.01.010.
- [21] PRZYGODZKA M, PISKULA M K, KUKUROVÁ K, et al. Factors influencing acrylamide formation in rye, wheat and spelt breads[J]. *Journal of Cereal Science*, 2015, 65: 96-102. DOI:10.1016/j.jcs.2015.06.011.
- [22] 张海霞. 甘氨酸对丙烯酰胺生成的抑制作用研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2007: 27-36.
- [23] LIU J, CHEN F, MAN Y, et al. The pathways for the removal of acrylamide in model systems using glycine based on the identification of reaction products[J]. *Food Chemistry*, 2011, 128(2): 442-449. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.03.051.
- [24] FINK M, ANDERSSON R, ROSÉN J, et al. Effect of added asparagines and glycine on acrylamide content in yeast-leavened bread[J]. *Cereal Chemistry*, 2006, 83(2): 218-222. DOI:10.1094/CC-83-0218.
- [25] SURDYK N, ROSÉN J, ANDERSSON R, et al. Effects of asparagine, fructose, and baking conditions on acrylamide content in yeast-leavened wheat bread[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(7): 2047-2051. DOI:10.1021/jf034999w.
- [26] JAHROMI S H R, YAZDI F T, KARIMI M, et al. Application of glazing for bread quality improvement[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 5(6): 2381-2391. DOI:10.1007/s11947-011-0594-7.
- [27] MULLA M Z, BHARADWAJ V R, ANNAPURE U S, et al. Effect of damaged starch on acrylamide formation in whole wheat flour based Indian traditional staples, *chapattis* and *pooris*[J]. *Food Chemistry*, 2010, 120(3): 805-809. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.11.016.
- [28] WANG S J, YU J L, XIN Q W, et al. Effects of starch damage and yeast fermentation on acrylamide formation in bread[J]. *Food Control*, 2017, 73(2): 230-236. DOI:10.1016/j.foodcont.2016.08.002.
- [29] LIU J, LIU X J, MAN Y, et al. Reduction of acrylamide content in bread crust by starch coating[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98(1): 336-345. DOI:10.1002/jsfa.8476.
- [30] BAŞKAN K S, TÜTEM E, AKYÜZ E, et al. Spectrophotometric total reducing sugars assay based on cupric reduction[J]. *Talanta*, 2016, 147(1): 162-168. DOI:10.1016/j.talanta.2015.09.049.
- [31] MUSTAFA A, ÅMAN P, ANDERSSON R, et al. Analysis of free amino acids in cereal products[J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(1): 317-324. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.11.044.
- [32] 博纳艾杰尔科技有限公司. *Venusil-AA氨基酸分析手册*[M]. 天津: 博纳艾杰尔科技有限公司, 2007.
- [33] LIU J, ZHAO G H, YUAN Y, et al. Quantitative analysis of acrylamide in tea by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2008, 108(2): 760-767. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.11.015.
- [34] BRÄTHEN E, KITA A, KNUTSEN S H, et al. Addition of glycine reduces the content of acrylamide in cereal and potato products[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(8): 3259-3264. DOI:10.1021/jf048082o.
- [35] MUSTAFA A, FINK M, KAMAL-ELDIN A, et al. Interaction effects of fermentation time and added asparagine and glycine on acrylamide content in yeast-leavened bread[J]. *Food Chemistry*, 2009, 112(4): 767-774. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.05.099.
- [36] FREDRIKSSON H, TALLVING J, ROSÉN J, et al. Fermentation reduces free asparagine in dough and acrylamide content in bread[J]. *Cereal Chemistry*, 2004, 81(5): 650-653. DOI:10.1094/CCHEM.2004.81.5.650.
- [37] AMREIN T M, SCHÖNBÄCHLER B, ESCHER F, et al. Acrylamide in gingerbread: critical factors for formation and possible ways for reduction[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(13): 4282-4288. DOI:10.1021/jf049648b.