

程超,王海波,李伟,等.马铃薯加工产品丙烯酰胺控制的研究进展[J].华中农业大学学报,2021,40(4):44-53.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2021.04.006

马铃薯加工产品丙烯酰胺控制的研究进展

程超,王海波,李伟,周志

湖北省生物资源保护与利用重点实验室/湖北民族大学生物科学与技术学院,恩施 445000

摘要 马铃薯块茎含有丰富的天冬酰胺和还原糖等美拉德反应底物,其加工产品最容易形成致癌物——丙烯酰胺。因此,降低丙烯酰胺含量是马铃薯加工产品如薯片、薯条等工业面临的主要问题。为科学指导马铃薯加工产品尤其是休闲食品的安全生产,本文系统梳理了丙烯酰胺形成途径、马铃薯加工产品中丙烯酰胺的控制路径及方法,并基于文献统计学方法评价了不同控制条件对丙烯酰胺形成的控制效果。结果表明,控制底物浓度,热烫,使用 CaCl_2 、 NaCl 、Cys, 控制熟制条件等可以有效控制马铃薯产品的丙烯酰胺含量。

关键词 马铃薯; 丙烯酰胺; 致癌物; 食品安全; 消除方法; 协同作用

中图分类号 S 215; TS 201.4 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2021)04-0044-10

马铃薯(*Solanum tuberosum* L.)起源于 8 000 年前的安第斯山脉,是世界上最主要的非谷物食品,全球产量约 3.68 亿 t,已知品种超过 5 000 个^[1],在保障粮食安全方面发挥着重要作用。基于全国人口的“马铃薯摄入量与全因死亡率”关系研究发现,与非食用者相比,低、中马铃薯摄入量(含油炸、非油炸)与中国人全因死亡率呈负相关^[2]。

2002 年首次发现丙烯酰胺存在于高温加工富含淀粉的食品中,丙烯酰胺会造成 DNA 损伤,具有神经毒性、遗传毒性、生殖毒性和致癌性。马铃薯块茎含有丰富的天冬酰胺(Asn)和还原糖等主要美拉德反应底物,并且具有较高的表面体积比,这使油炸马铃薯(炸薯条和薯片)成为最容易形成丙烯酰胺的食品,因此,食品工业致力于研究不同的方法来减少马铃薯加工产品中丙烯酰胺的含量。随着我国马铃薯主粮化战略的实施,马铃薯将从副食消费向主食消费转变,全球马铃薯消费量的增加推动了对马铃薯加工产品的需求,其中薯片构成了所有市场中很大的休闲食品板块。因此,明晰丙烯酰胺的形成途径,探讨马铃薯加工产品中丙烯酰胺的控制路径及方法具有重要意义。

本文从丙烯酰胺形成途径、马铃薯加工产品中丙烯酰胺控制形成措施、消除措施等进行综述,并进行系统比较和分析,以期得出较好地控

制马铃薯加工产品中丙烯酰胺生成的方法,旨在为马铃薯加工产品尤其是休闲食品的安全生产提供理论参考。

1 丙烯酰胺的形成路径

目前认为丙烯酰胺的形成路径有 5 条(图 1):
(1) 美拉德反应副产物,通常是在 120 ℃以上,Asn 的氨基和还原糖(如葡萄糖和果糖)之间发生的复杂系列反应,如途径①所示;
(2) Asn 在有二羰基化合物存在下通过 Strecker 醛生成丙烯酰胺,即途径②,主要发生在焙烤类的淀粉食品中;
(3) Asn、 β -丙氨酸、肌肽等热分解生成丙烯酸,丙烯酸与 NH_3 形成丙烯酰胺,即途径③;
(4) 高温油炸淀粉类食品,甘油三酯水解生成甘油,甘油分解生成丙烯醛,丙烯醛氧化生成丙烯酸,丙烯酸与 NH_3 形成丙烯酰胺,即途径④;
(5) Asn 受热分解生成 3-氨基丙酰胺进而生成丙烯酰胺,即途径⑤。但以葡萄糖和果糖为代表的还原糖与 Asn 发生美拉德反应是丙烯酰胺形成的主要途径^[3-6]。

2 马铃薯加工产品中丙烯酰胺的控制

控制丙烯酰胺主要从三个方面考虑(图 2):
(1) 减少丙烯酰胺生成,如通过底物抑制(加工前)和干预丙烯酰胺形成反应(加工过程)来实现;
(2) 清除

收稿日期: 2021-04-05

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0400100);恩施州科技局计划项目(D20190023)

程超,E-mail:chengchaolw@126.com

已生成的丙烯酰胺;(3)协同作用,即将减少丙烯酰胺形成的措施与消除措施联合使用。

不同物质对丙烯酰胺作用的具体机制不同(图3),如酸味物质解离出的H⁺使Asn的-NH₂质子化成-NH₃⁺,阻断Asn后续反应,从而抑制丙烯酰胺化成-NH₃⁺,阻断Asn后续反应,从而抑制丙烯酰胺形成;黄酮类物质可通过阻止葡萄糖异构为果糖、果糖与Asn生成偶氮甲碱、偶氮甲碱形成丙烯酰胺三个部位来减少丙烯酰胺的形成;半胱氨酸可消除已经生成的丙烯酰胺,二者可生成半胱氨酸-丙烯酰胺复合物从而减少游离丙烯酰胺含量。

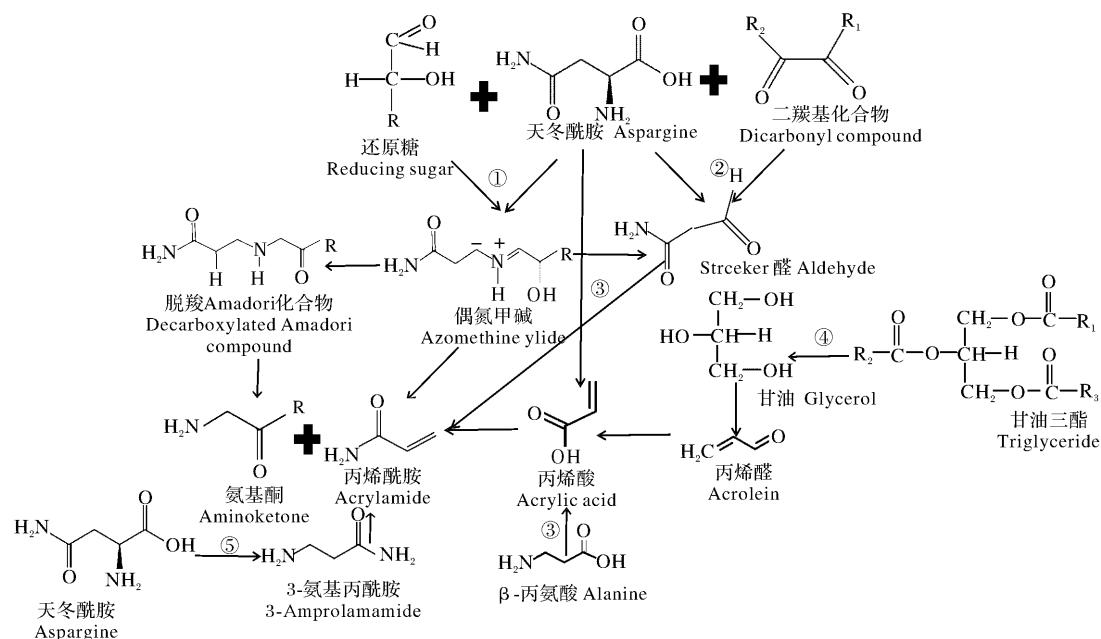


图1 丙烯酰胺的形成途径

Fig.1 The formation pathway of acrylamide

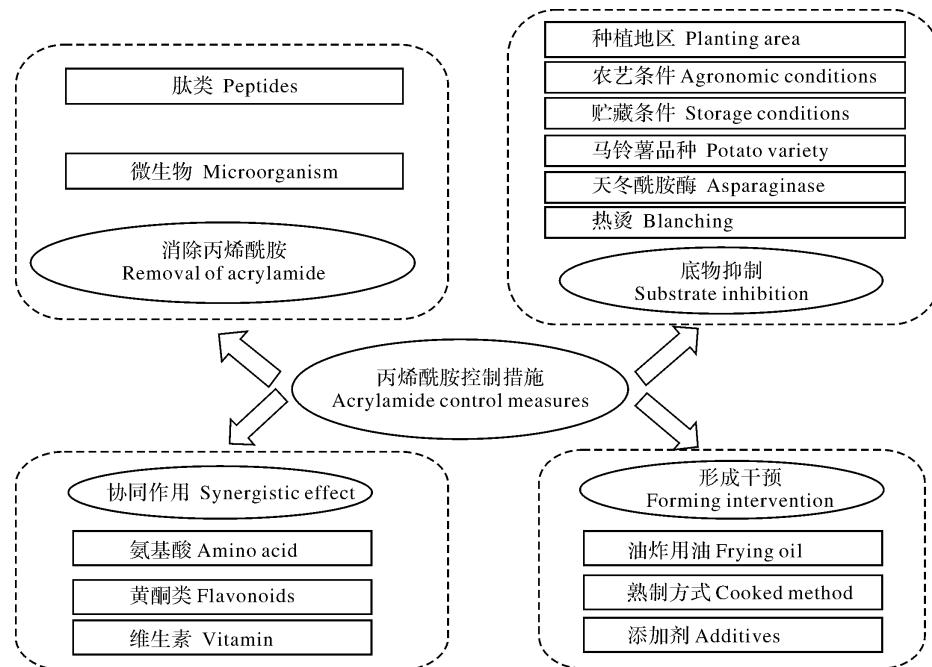


图2 马铃薯加工产品中丙烯酰胺的控制措施

Fig.2 Control measures on acrylamide in processed potato

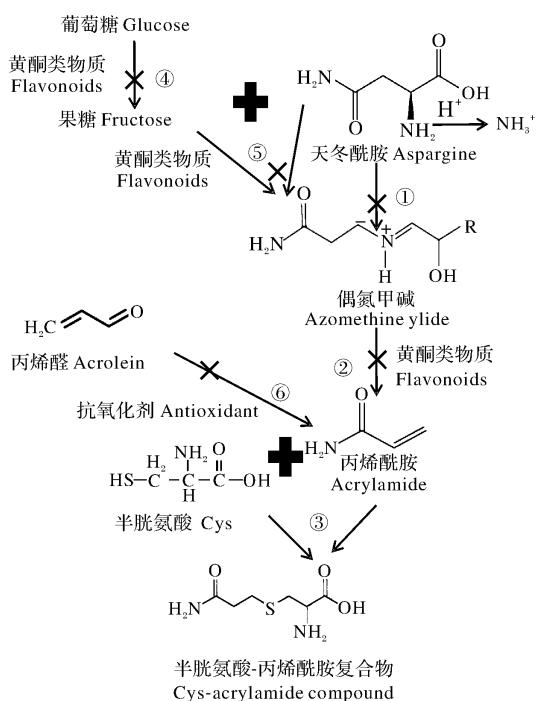


图 3 几种代表性物质对马铃薯加工产品中丙烯酰胺的抑制部位

Fig.3 The inhibitory sites of several representative substances on acrylamide in processed potato

2.1 通过底物浓度抑制减少丙烯酰胺形成

植物性食品中 Asn 和还原糖含量是潜在的丙烯酰胺形成指标, 前体含量越低丙烯酰胺形成越少。在马铃薯中, 前体浓度与丙烯酰胺形成之间的关系很复杂, 不同品种、种植年限和种植地区的马铃薯前体含量不同^[7], 多数文献资料表明还原糖是马铃薯产品丙烯酰胺形成的主要决定因素^[8], 但个别文献报道游离天冬酰胺与还原糖质量之比存在临界点, 通过建模测定此临界点为 2.257 ± 0.149 , 低于该点游离天冬酰胺起主导作用, 而高于该点还原糖为决定因素^[9]。

减少美拉德反应前体物质的措施, 涉及马铃薯源头和产品加工预处理控制两方面。源头方面包括种植地区、农艺因素、贮藏条件、品种选择等; 加工预处理包括使用 L-天冬酰胺酶、热烫等。

不同种植区因气候和土壤等不同导致马铃薯还原糖、天冬酰胺含量有差异, 夏季干燥炎热会降低含糖量、块茎成熟度不高, 小块茎中因尚未转化为淀粉导致还原糖含量较高, 这些均导致丙烯酰胺含量增加。通过分析英国 Doncaster 和 Woburn 种植的 20 种马铃薯丙烯酰胺形成量, 发现 Doncaster 地区, 游

离天冬酰胺以及游离天冬酰胺与总氨基酸含量比值均高于 Woburn 地区, 其丙烯酰胺生成量也略高于 Woburn 地区^[9]。施肥和水分供应均会影响马铃薯丙烯酰胺形成量, 增加氮素和灌溉常会导致更多的丙烯酰胺形成。干旱胁迫导致马铃薯块茎的游离脯氨酸积累增加, 而游离脯氨酸与丙烯酰胺形成之间呈显著负相关。此外, 马铃薯栽培期间缺硫对块茎组成、丙烯酰胺含量具有影响, 尤其是影响游离天冬酰胺和糖浓度, 缺硫块茎丙烯酰胺的形成减少, 缺硫和富硫块茎的糖水平相似, 但缺硫块茎游离天冬酰胺与总游离氨基酸含量比要低于富硫块茎^[10]。

贮藏条件会影响马铃薯产品丙烯酰胺含量。如在 $<8^{\circ}\text{C}$ 下贮藏由于“低温糖化”导致还原糖数量增加, 进而导致丙烯酰胺生成量增多, 但增加幅度因品种而异, 可能是由于不同品种对“低温糖化”敏感性不同, 一般低温糖化敏感品种易导致丙烯酰胺生成量增多。贮藏时间是否对丙烯酰胺生成产生影响尚有分歧, Muttucumaru 等^[9]研究发现随贮藏时间延长, Umatilla Russet 和 Innovator 品种丙烯酰胺大幅增加。而 Elmored 等^[11]研究发现, 对大多数品种来说, 贮藏期不会显著影响丙烯酰胺形成, 且具有品种差异性。此外, 贮藏会影响前体物质与丙烯酰胺的相关性, 大部分研究发现贮藏后天冬酰胺和还原糖数量与丙烯酰胺的相关性较小^[12], 难以通过前体物质评估产品丙烯酰胺生成量。

虽然有多种方法可减少马铃薯产品中丙烯酰胺生成, 但马铃薯加工专用品种选择依然非常重要。Marchettini 等^[13]研究发现, 在 Rossa di Colfiorito, Quarantina bianca genovese 和 Kennebec 3 个马铃薯品种中, Kennebec 含相对较高的天冬酰胺和还原糖, 较易形成丙烯酰胺。而在 Kennebec、Red Pontiac、Agria 品种中, Agria 虽然还原糖含量低但蔗糖含量高, 油炸时蔗糖水解成葡萄糖和果糖导致其丙烯酰胺生成量增加^[14]。因此, 具有较低且可预测的丙烯酰胺生成量的马铃薯品种是育种者和农艺师的关注重点。目前, 马铃薯品种选择主要围绕低糖、低天冬酰胺和高含量的酚类物质三方面进行, 低糖品种是首选^[14-16], 而马铃薯中酚类化合物可作为丙烯酰胺形成的天然抑制剂, 研究发现丙烯酰胺的形成与马铃薯中总酚和绿原酸的含量呈负相关, 因此, 不同肉色的马铃薯丙烯酰胺生产能力不同, 红色和紫色块茎中总酚含量高于白色和黄色的, 其产品丙烯

酰胺生成量显著低于白色和黄色块茎^[17]。

L-天冬酰胺酶可将天冬酰胺水解为偏乙酸,从而抑制丙烯酰胺形成,这是减少丙烯酰胺形成的重要方法。不同来源的*L*-天冬酰胺酶抑制丙烯酰胺的能力不同。用300 U/L源于镰刀菌(ASP-87)的*L*-天冬酰胺酶处理薯片,天冬酰胺含量降低85%,丙烯酰胺生成量降低94%^[18];用土壤曲霉制备的*L*-天冬酰胺酶处理马铃薯,产品丙烯酰胺含量下降近93%^[19];短梗霉酵母悬液可使新鲜马铃薯中游离天冬酰胺含量降低16%,丙烯酰胺含量降低83%^[20]。为降低天冬酰胺酶法的生产成本,科研人员相继研究了*L*-天冬酰胺酶的基因工程技术、固定化酶技术、酶法与其他方法的协同作用等。如将克隆的巴氏芽孢杆菌和不动杆菌的*L*-天冬酰胺酶基因在大肠杆菌中表达,结果发现此重组*L*-天冬酰胺酶可使薯片丙烯酰胺的含量分别降低86%、55.9%^[21-22]。Alam等^[23]将来自芽孢杆菌的*L*-天冬酰胺酶固定在氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的磁性纳米颗粒上,结果发现天冬酰胺酶热稳定性增加了3倍,经5次循环后仍保留90%酶活,且对底物亲和力更强,在淀粉-天冬酰胺食品模型系统中,此固定酶在30 min内使丙烯酰胺生成量减少90%以上。Pedereschi等^[24]发现天冬酰胺酶与热烫协同作用可使薯片丙烯酰胺生成量显著降低近90%,原因可能是热烫使马铃薯组织微结构发生改变,使天冬酰胺酶更容易、更有效地进行扩散。Rottmann等^[25]发现使用1%天冬酰胺酶溶液结合焦磷酸二氢二钠热烫处理使炸薯条丙烯酰胺含量降低59%。此外,脉冲电场结合短梗霉酵母悬浮液处理、天门冬酰胺酶联合高压处理可分别使丙烯酰胺生成量减少51.1%、26%~47%^[26-27]。

热烫是降低油炸薯片中丙烯酰胺生成的有效手段。随着热烫温度升高,丙烯酰胺抑制率也升高。温度升高可加速薯片中还原糖的溶出释放,故而减少了丙烯酰胺生成的前体物质。如在80 °C水中热烫马铃薯薄片3 min,丙烯酰胺生成量降低51%~73%^[28]。为进一步提高热烫效果,热烫往往和其他方法协同使用。如马铃薯片在NaCl溶液中热烫后油炸可使丙烯酰胺生成量减少90%^[29]。5 g/L的半胱氨酸(Cys)和85 °C热烫协同作用时,丙烯酰胺抑制率达100%^[30]。此外,超声波协同浸泡处理使丙烯酰胺生成量降低90%^[31]。水溶液中脉冲电场、

超声复合处理可使丙烯酰胺生成量减少66%^[32],原因可能是脉冲电场协同超声处理促使马铃薯细胞崩解,增加了丙烯酰胺前体物质释放到水中,此技术非常有益于薯片工业生产,不仅能更好地控制产品规格,还降低了马铃薯品种的要求,可使用高糖品种。

2.2 干预美拉德反应减少丙烯酰胺形成

马铃薯产品的熟制方式会影响丙烯酰胺生成量。 N_2 和 CO_2 环境中烘烤可使丙烯酰胺减少50%,而在 SO_2 环境中可减少99%^[33]。与常规烘焙薯片相比,真空烘培由于炉内传热不同,可使薯片丙烯酰胺含量降低72%~98%^[34]。在油炸熟制方式中,相对普通油炸而言,空气油炸可使丙烯酰胺含量下降88.2%^[35]。

同种马铃薯采用不同食用植物油炸制后其丙烯酰胺生成量有差异,这说明不同种类的植物油与马铃薯的化学成分可能存在特定的相互作用,从而影响丙烯酰胺形成。如处理后的薯条分别用葵花籽油和特级初榨橄榄油炸制后,特级初榨橄榄油炸制的薯条丙烯酰胺含量显著高于葵花籽油的^[36]。Kuek等^[37]分别将马铃薯在红棕榈油、棕榈油、葵花籽油和大豆油里进行油炸,结果发现棕榈油和大豆油炸制的薯条丙烯酰胺含量相当,且显著低于红棕榈油和葵花籽油炸制的,分析得出油炸过程中薯条丙烯酰胺生成量与油脂的茴香胺值、游离脂肪酸呈显著正相关性。此外,马铃薯与植物油的比例也会影响丙烯酰胺的生成量,一般样品量越大,油温下降幅度越大,恢复初始温度所需油炸时间越长,导致丙烯酰胺的生成量越高^[20]。

不同添加剂对丙烯酰胺抑制能力和作用机制不同。矿物盐类如硫酸矾($VOSO_4$)、氯化钙既可降低马铃薯体系pH值,同时 Ca^{2+} 、 VO^{2+} 又可与天冬酰胺结合阻止Schiff碱合成,进而抑制丙烯酰胺形成。如将薯片浸泡在0.1 mol/L $VOSO_4$ 时,丙烯酰胺降低率最高可达97.69%^[38-39]。Chen等^[40]研究发现0.1%的乳酸钙处理可大幅降低油炸薯片中丙烯酰胺的生成量;薯片经5 g/L氯化钙溶液处理后油炸,丙烯酰胺生成量减少85%以上^[41]。此外,柠檬酸、乙酸、*L*-乳酸等可降低体系pH,进而显著降低丙烯酰胺含量^[42];这些酸味物质通过提供 H^+ ,可使天冬酰胺中非质子化的胺(-NH₂)质子化形成-NH₃⁺,酸质子化的NH₃⁺阻断亲核加成和Schiffs碱的形

成。朱雨辰^[4]研究发现,在 Asn/Glc/GSH 为 1:1:1/8 模拟体系中,谷胱甘肽(GSH)通过干预葡萄糖(Glc)和天冬酰胺(Asn)结合从而抑制丙烯酰胺形成。在 GSH 添加量较高时,即 Asn/Glc/GSH 为 1:1:1 模拟体系中,GSH 可有效竞争 Glc,导致与 Asn 结合的 Glc 减少,从而使丙烯酰胺形成受阻。

Zeng 等^[43]比较了胶体物质对丙烯酰胺形成的影响,在化学模型中,2% 的果胶、海藻酸可使丙烯酰胺减少 50% 以上,而 2% 黄原胶减少约 20%;在油炸小吃模型中,只有当 3 种胶体含量增加至 5% 时,才能抑制丙烯酰胺形成,抑制率为 30%,但胶体类物质降低丙烯酰胺的作用机制尚需进一步研究。

抗氧化剂可减少马铃薯产品中丙烯酰胺生产量。姜、琉璃苣和茴香提取物处理马铃薯片后可使丙烯酰胺生成量分别降低 59.67%、67.99% 和 73.36%^[35];以 1 g/L 绿茶、肉桂和牛至的水提物浸泡马铃薯片可使丙烯酰胺含量分别降低 62%、39% 和 17%^[44];在模型系统中添加酪醇、橄榄苦苷和对羟基苯乙酸可使丙烯酰胺减少 50%^[45];油炸马铃薯中丙烯酰胺减少的顺序依次为:迷迭香提取物>生育酚>叔丁基对苯二酚>丁基羟基茴香醚>对照^[46]。Pantalone 等^[3]用不同浓度的酪氨酸、羟基酪氨酸、乙酸酪氨酸、乙酸羟基酪氨酸、咖啡酸和橄榄苦苷的水溶液揉制薯片,酪氨酸、羟基酪氨酸、咖啡酸和橄榄苦苷使丙烯酰胺降低幅度为 29%~47%,而乙酸酪氨酸和乙酸羟基酪氨酸的降低幅度分别可达 90%、75%。Mousa 等^[47]从黑胡椒、红辣椒、姜黄、香菜和小茴香等香料中提取抗氧化剂,并将此抗氧化剂与阿拉伯胶混合后对薯条进行涂层处理,发现红辣椒、姜黄和香菜的三元混合物添加到阿拉伯胶溶液中处理 60 min 可使丙烯酰胺减少 88%,可能是因为马铃薯条上形成的改性阿拉伯胶涂层具有较高抗氧化能力,在油炸过程中此涂层形成了牢固的热凝胶和/或交联网络,该网络有助于稳定马铃薯组织细胞壁,阻碍还原糖和天冬酰胺向马铃薯表层扩散。但目前对抗氧化剂降低丙烯酰胺的机制也知之甚少。有报道称,天然抗氧化剂可以与美拉德、脂质氧化这 2 种反应相互作用,如在美拉德反应中,还原糖的一个片段与具有抗氧化能力的多酚共轭系统发生反应,从而阻止糖与天冬酰胺结合;在脂类氧化过程中,脂肪降解过程中形成丙烯醛,丙

烯醛通过氧化反应生成丙烯酸或丙烯酸自由基,这两种媒介最终都通过与氮源相互作用产生丙烯酰胺,而抗氧化剂可以阻止丙烯醛氧化,从而减少丙烯酰胺形成。

2.3 消除丙烯酰胺的机制

消除丙烯酰胺的机制主要有 4 种,一是与丙烯酰胺形成复合物;二是丙烯酰胺降解成为小分子物质;三是丙烯酰胺发生聚合形成聚丙烯酰胺;四是丙烯酰胺被吸附。常见的消除丙烯酰胺的物质有肽类、微生物等。Takama 等^[48]研究发现咪唑二肽如肌肽(β -丙氨酰-L-组氨酸)和鹅肌氨酸(β -丙氨酰-甲基-L-组氨酸)在土豆煎炸过程中形成肌肽/鹅肌氨酸-丙烯酰胺加合物从而消除丙烯酰胺。但 β -丙氨酰-L-组氨酸本身可通过热解(在 350 °C 下持续 20 s)产生丙烯酰胺,因此, β -丙氨酰-L-组氨酸既是丙烯酰胺的来源,也是高效的丙烯酰胺淬灭剂。

微生物对丙烯酰胺的消除机制主要基于 4 个方面^[7,49]:(1)微生物对丙烯酰胺的物理吸收,如研究发现乳酸菌菌株可以与丙烯酰胺相结合,但结合能力取决于 pH 值、丙烯酰胺浓度、菌株类型、温育时间;(2)有些细菌如大肠杆菌、粪肠球菌、克劳氏芽孢杆菌等会分泌酰胺酶,这些酶催化丙烯酰胺水解为氨和丙烯酸;(3)微生物如保加利亚乳杆菌的代谢物对 N-硝基、C-硝基和 C-亚硝基诱变剂可进行生物转化并降低其健康风险;(4)有些微生物可以影响还原糖和天冬酰胺的含量,如酵母类可产生 L-天冬酰胺酶降低天冬酰胺含量,而乳酸菌可降低淀粉分解酶的活性,进而降低还原糖含量。在油炸前将普鲁兰类酵母菌株(*Aureobasidium pullulans*)应用于新鲜马铃薯,可使油炸马铃薯中丙烯酰胺含量降低 83%。Anese 等^[50]研究发现经甘氨酸浸泡和乳酸发酵预处理的油炸马铃薯比水浸泡马铃薯的丙烯酰胺含量分别减少 35% 和 50%,甘氨酸协同乳酸发酵最有效,丙烯酰胺减少了 70%,其主要原因是乳酸菌降低了淀粉分解酶的活性,同时也降低了体系 pH。通常酵母菌种去除丙烯酰胺的能力相对高于乳酸菌菌种,但与乳酸菌相比,酵母在水活度低的产品中更常用。

2.4 协同作用

有些添加物如氨基酸、黄酮类化合物既可以清除丙烯酰胺,又可干扰美拉德反应,通过多条途径来影响产品中丙烯酰胺含量。Daniali 等^[51]系统研究

了18种氨基酸形成丙烯酰胺的能力,发现组氨酸、苯丙氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、丙氨酸、酪氨酸、丝氨酸、缬氨酸、半胱氨酸等对丙烯酰胺抑制率达90%以上,产品中丙烯酰胺含量均在500 μg/kg以下,尤其以苯丙氨酸和赖氨酸抑制效果最好,产品中丙烯酰胺含量分别为9.25、16.25 μg/kg。目前已证明氨基酸可以形成氨基酸-丙烯酰胺加合物从而减少丙烯酰胺含量^[52],同时有些氨基酸可以和天冬酰胺竞争还原糖,从而减少体系中丙烯酰胺的生成。据报道牛磺酸可参与美拉德反应,在pH 5.0~8.0含水体系中,溶液pH值越低,牛磺酸对丙烯酰胺形成的抑制作用越大,且呈剂量依赖性;在油炸薯片模型中,用0.1%~2%牛磺酸溶液浸泡薯片,可使丙烯酰胺形成显著减少^[53]。这可能是由于牛磺酸与丙烯酰胺反应生成丙烯酰胺-牛磺酸加合物和丙烯酰胺二聚体-牛磺酸加合物,从而除去体系中的丙烯酰胺;此外,牛磺酸可与葡萄糖发生美拉德反应,与天冬酰胺竞争消耗体系中的葡萄糖,减少丙烯酰胺含量。

Zeng等^[54]研究了在天冬酰胺、葡萄糖化学模型和油炸食品模型系统中维生素对丙烯酰胺的抑制活性,发现水溶性维生素对丙烯酰胺的形成具有很好的抑制作用,而脂溶性维生素仅在油炸食品模型系统中起抑制作用;生物素、吡哆醇、L-抗坏血酸对丙烯酰胺的抑制率大于50%。但López-López等^[52]的试验结果与此不同,其在测试水溶性维生素时,发现只有VB₁显著降低了丙烯酰胺含量,抑制率达50%。并且不同维生素抑制途径不同,如VB₃与丙烯酰胺自身结合是其主要抑制途径,而有些维生素可与丙烯酰胺前体物质生成加合物来减少产品中丙烯酰胺^[55]。此外,Yuan等^[56]研究发现当抗坏血酸含量为0.5%时,丙烯酰胺的形成减少约57.76%,而当抗坏血酸含量为1.5%时,丙烯酰胺形成量反而增加。这可能是抗坏血酸作为还原糖的热分解产物,与氨基反应增强了美拉德反应。因此,添加适量的维生素C可以抑制丙烯酰胺的形成。

黄酮化合物可通过3条路径减少丙烯酰胺含量:(1)抑制天冬酰胺与果糖反应生成以Schiff碱为代表的中间产物;(2)抑制葡萄糖向果糖转化;(3)抑制中间产物向丙烯酰胺转化^[57]。当添加黄酮浓度为10⁻⁹ mol/L时,对丙烯酰胺的抑制率达到最大,不同种类黄酮对丙烯酰胺抑制率从大到小依次为:黄烷醇及其衍生物(50.1%~91.9%)、黄酮醇

(48.9%~69.3%)、黄酮(25.3%~63.6%)、异黄酮(19.3%~45.1%)。黄酮化合物对丙烯酰胺的抑制差异与黄酮结构中B环3',4'-邻二羟基及A环5位和7位羟基密切相关。但Qi等^[57]对黄酮类物质抑制丙烯酰胺的活性位点有不同看法,研究发现黄酮类物质如表儿茶素A环的C6或C8的羰基可直接与糖片段反应,从而阻止美拉德反应;而柚皮素的C6和C8的亲核位点可以与酰胺源形成加合物,以抑制丙烯酰胺的形成,因此,这2个位置是许多黄酮化合物的活性键合位点。原花青素B2/儿茶素的比例为1:3($\gamma=0.57$)与1:9($\gamma=0.53$)具有相似的增效作用。同样,Zhao等^[58]研究发现原花青素B2和儿茶素分别为0.6和5.4 μg/mL时,可达到最佳协同抑制效果,对丙烯酰胺抑制率达(70.11±2.07)%。

3 总结和展望

综合以上研究发现,目前控制丙烯酰胺的手段多种多样,统计分析结果见表1。由表1可见,马铃薯产品中丙烯酰胺的抑制效果受多种因素的影响,如薯片、薯条的厚度和质量、油炸温度、添加剂种类等,先采用NaCl或CaCl₂复合热烫处理、Cys复合热烫处理后再在低温下油炸可以很好地抑制马铃薯产品中丙烯酰胺含量,也便于工业化生产。

丙烯酰胺自2002年在食品中发现以来,就受到了食品界广泛的关注,通过对马铃薯加工产品从加工前、加工过程、加工后3个阶段丙烯酰胺的控制措施的综述可以发现,目前控制马铃薯加工产品中丙烯酰胺的措施多数偏向加工前,如采用底物控制即降低还原糖和天冬酰胺的含量,试验也证明,加工前的底物抑制是行之有效的便于工业化生产的措施,但仍有一些问题亟待解决:(1)在这些控制手段中,有些是以牺牲马铃薯加工产品的口感、质地、色泽、风味等指标为代价的,如半胱氨酸、氯化钙等预处理对丙烯酰胺的抑制效果虽好,但会影响产品风味。因此,对于食品工业而言,在不影响最终产品的特性和质量的情况下降低食品中的丙烯酰胺是一个根本性的挑战^[59]。(2)丙烯酰胺的控制手段及其作用机制有待进一步完善,随着现代分析技术的不断发展,有望利用组学技术进一步探讨丙烯酰胺的抑制机制;(3)消除丙烯酰胺的微生物方法中,微生物的安全性尚未见报道。

表1 不同处理方法对丙烯酰胺的抑制效果

Table 1 The inhibitory effect of different treatment methods on acrylamide

样品及尺寸 Samples and size	处理方法 Treatment method	丙烯酰胺含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Acrylamide content	抑制率/% Inhibition rate	参考文献 Ref.
Potato slices/2.0 mm	源于镰刀菌 L-天冬酰胺酶(300 U/mL) L-Asparaginase from <i>Fusarium culmorum</i>	230	94	[18]
Potato strips/0.8 cm×8.0 cm	土壤曲霉的 L-天冬酰胺酶(1 000 U) L-Asparaginase from <i>Aspergillus terreus</i>	796	11.83	[19]
Potato strips/0.8 cm×8.0 cm	土壤曲霉 L-天冬酰胺酶/1 000 U + 1 : 1 (1 mol/L CaCl ₂ + NaCl) 浸泡 20~40 min 1 000 U Asparaginase and 1 : 1 ratio of CaCl ₂ and NaCl solution at 28 °C for 20~40 min	246~260	71.20~72.76	[19]
Potato slices/2.0±0.3 mm	短梗霉酵母悬液 Yeast <i>Aureobasidium pullulans</i>	260	83	[20]
Potato slices/2.2 mm	85 °C 热烫 3.5 min + 0.002 g/L NaCl, 25 °C 浸泡 5 min, 120 °C 油炸 Blanching treatments at 85 °C for 3.5 min, soaked in 0.002 g/L NaCl solution at 25 °C for 5 min, frying at 120 °C	—	100	[29]
Potato strips/64 mm ²	焦磷酸二氢二钠+天冬酰胺酶 Sodium dihydrogen diphosphate+Asparaginase	137~147	59	[25]
Potato slices/1.5±0.2 mm	脉冲电场+天冬酰胺酶 Pulsed electric fields+Asparagine	1 193.2±20.1	51.1	[26]
Potato sticks/9 mm×9 mm×40~45 mm	天冬酰胺酶 10 000 U/L + 400 MPa 高压处理 20 min 10 000 U/L Asparaginase + 400 MPa high pressure treatment for 20 min	181.1±25.2	26~47	[27]
Potato slices/1.5 mm	80 °C 热烫 3 min(100 g 薯片 : 10 L 水) Blanching at 85 °C for 3 min	<800	51~73	[28]
Potato slices/2 mm	热烫(85 °C, 3.5 min) + Asn 酶(10 000 U/L, 50 °C, 20 min) Blanching at 85 °C for 3.5 min + Asparaginase	158	90	[24]
Potato chips	5 g/L 半胱氨酸浸泡, 90 °C 处理 10 min Soaked in 5 g/L Cys solution at 90 °C for 10 min	—	100	[30]
Potato sticks/3~6 cm×1.35 cm	超声 Ultrasonic processing 35 kHz, 95.2 W/kg, 42 °C, 30 min	279.3 ± 75.1	90	[31]
Potato slices/60 mm×1.7 mm×(80±5) mm	脉冲电场(1 kJ/kg) + 超声(40 kJ/kg) Pulsed electric fields+ultrasonic processing	220	66	[32]
Potato chips	0.1 mol/L 硫酸钒 VOSO ₄	701.27	97.69	[38]
Potato slices/2.5 cm×2.5 cm	0.5 g/100 mL 氯化钙或半胱氨酸溶液 CaCl ₂ or Cysteine solution	—	100	[41]
Potato powder	100 μmol/g 柠檬酸 Citric acid	553	79	[42]
Potato strips/5 cm×1 cm×1 cm	半胱氨酸(50) Cysteine	208	92	[42]
Potato slices/1.5±0.2 mm	L-乳酸 L-Lactic acid	937	73.2	[42]
Potato cubes/1 cm ³	琉璃苣提取物浸泡+空气油炸 Borage extract+air frying	52.37±10.2	66.79	[35]
Potato strips/10 mm×10 mm×60 mm	琉璃苣提取物+普通油炸 Borage extract+deep-frying	466.85±13.69	66.29	[35]
Potato cubes/10 mm	绿茶提取物(1 g/L) Green tea extract	116	62	[44]
	迷迭香提取物(1 g/kg), 薯块经 20 轮油炸 Rosemary extract, 20 deep-frying cycles	785±4	90	[46]
	红辣椒、姜黄和香菜的三元混合物添加到阿拉伯胶溶液中室温处理 60 min Solution containing GA mixed with capsaicin, curcumin and linalool for 60 min at room temperature	112.1±4.5	88	[47]
	甘氨酸协同乳酸发酵 Lactic acid fermentation in the presence of glycine	>1 000	70	[50]

注：“—”表示未检出。Note: ‘—’ indicates not detected.

参考文献 References

- [1] BLANDA G,CERRETANI L,COMANDINI P,et al.Investigation of off-odour and off-flavour development in boiled potatoes[J].Food chemistry,2010,118(2):283-290.
- [2] CHEN X Q,JIAO J J,ZHUANG P,et al.Current intake levels of potatoes and all-cause mortality in China:a population-based nationwide study[J/OL].Nutrition,2021,81:110902[2020-10-20].<https://doi.org/10.1016/j.nut.2020.110902>.
- [3] PANTALONE S,TONUCCI L,CICHELLI A,et al.Acrylamide mitigation in processed potato derivatives by addition of natural phenols from olive chain by-products[J/OL].Journal of food composition and analysis,2021,95:103682[2020-10-20].<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103682>.
- [4] 朱雨辰.谷胱甘肽对丙烯酰胺的抑制机理研究[D].北京:中国农业大学,2016.ZHU Y C.The inhibition reaction pathways of acrylamide by glutathione[D].Beijing:China Agricultural University,2016(in Chinese with English abstract).
- [5] 章宇.生物黄酮抑制食品中丙烯酰胺形成的机理及其构效关系研究[D].杭州:浙江大学,2008.ZHANG Y.Studies on reduction mechanism and structure-activity relationship of acrylamide in foods by bio-flavonoids[D].Hangzhou:Zhejiang University,2008(in Chinese with English abstract).
- [6] KNIGHT M,MCWILLIAM S,PECK S,et al.Kinetic modeling of acrylamide formation during the frying of potato chips[J/OL].Food chemistry,2021,352:129305[2021-04-05].<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129305>.
- [7] KHORSHIDIAN N,YOUSEFI M,SHADNOUSH M,et al.Using probiotics for mitigation of acrylamide in food products:a mini review[J].Current opinion in food science,2020,32:67-75.
- [8] WILLIAMS J S E.Influence of variety and processing conditions on acrylamide levels in fried potato crisps[J].Food chemistry,2005,90(4):875-881.
- [9] MUTTUCUMARU N,POWERS SJ,ELMORE J S,et al.Acrylamide-forming potential of potatoes grown at different locations, and the ratio of free asparagine to reducing sugars at which free asparagine becomes a limiting factor for acrylamide formation[J].Food chemistry,2017,220:76-86.
- [10] ELMORE J S,DODSON A T,MUTTUCUMARU N,et al.Effects of sulphur nutrition during potato cultivation on the formation of acrylamide and aroma compounds during cooking [J].Food chemistry,2010,122(3):753-760.
- [11] ELMORE J S,BRIDDON A,DODSON A T,et al.Acrylamide in potato crisps prepared from 20 UK-grown varieties: effects of variety and tuber storage time[J].Food chemistry,2015,182:1-8.
- [12] KNUTSEN S H,DIMITRIJEVIC S,MOLTEBERG E L,et al.The influence of variety, agronomical factors and storage on the potential for acrylamide formation in potatoes grown in Norway[J].LWT - food science and technology,2009,42(2):550-556.
- [13] MARCHETTINI N,FOCARDI S,GUARNIERI M,et al.Determination of acrylamide in local and commercial cultivar of potatoes from biological farm[J].Food chemistry,2013,136(3/4):1426-1428.
- [14] YANG Y L,ACHAERANDIO I,PUJOLÀ M,et al.Influence of the frying process and potato cultivar on acrylamide formation in French fries[J].Food control,2016,62:216-223.
- [15] RANNOU C,LAROQUE D,RENAULT E,et al.Mitigation strategies of acrylamide, furans, heterocyclic amines and browning during the Maillard reaction in foods[J].Food research international,2016,90:154-176.
- [16] LIYANAGE D W K,YEVTSHENKO D P,KON SCHUH M,et al.Processing strategies to decrease acrylamide formation, reducing sugars and free asparagine content in potato chips from three commercial cultivars[J/OL].Food control,2021,119:107452[2021-04-05].<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107452>.
- [17] KALITA D,HOLM D G,JAYANTY S S.Role of polyphenols in acrylamide formation in the fried products of potato tubers with colored flesh[J].Food research international,2013,54(1):753-759.
- [18] MEGHAVARNAM A K,JANAKIRAMAN S.Evaluation of acrylamide reduction potential of *L*-asparaginase from *Fusarium culmorum* (ASP-87) in starchy products[J].LWT,2018,89:32-37.
- [19] PAUL V, TIWARY B N.An investigation on the acrylamide mitigation potential of *L*-asparaginase from *Aspergillus terreus* BV-C strain[J/OL].Biocatalysis and agricultural biotechnology,2020,27:101677[2021-04-05].<https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101677>.
- [20] DI FRANCESCO A,MARI M,UGOLINI L,et al.Reduction of acrylamide formation in fried potato chips by *Aureobasidium pullulans* L1 strain[J].International journal of food microbiology,2019,289:168-173.
- [21] SHI R,LIU Y,MU Q,et al.Biochemical characterization of a novel *L*-asparaginase from *Paenibacillus barengoltzii* being suitable for acrylamide reduction in potato chips and mooncakes[J].International journal of biological macromolecules,2017,96:93-99.
- [22] JIAO L S,CHI H B,LU Z X,et al.Characterization of a novel type I *L*-asparaginase from *Acinetobacter soli* and its ability to inhibit acrylamide formation in potato chips[J].Journal of bioscience and bioengineering,2020,129(6):672-678.
- [23] ALAM S,AHMAD R,PRANAW K,et al.Asparaginase conjugated magnetic nanoparticles used for reducing acrylamide formation in food model system [J].Bioresource technology,2018,269:121-126.
- [24] PEDRESCHI F,MARIOTTI S,GRANBY K,et al.Acrylamide reduction in potato chips by using commercial asparaginase in combination with conventional blanching[J].LWT - food science and technology,2011,44(6):1473-1476.

- [25] ROTTMANN E, HAUKE KF, KRINGS U, et al. Enzymatic acrylamide mitigation in French fries: an industrial-scale case study[J/OL]. *Food control*, 2021, 123: 107739 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107739>.
- [26] SCHOUTEN M A, GENOVESE J, TAPPI S, et al. Effect of innovative pre-treatments on the mitigation of acrylamide formation in potato chips[J/OL]. *Innovative food science & emerging technologies*, 2020, 64: 102397 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102397>.
- [27] DOURADO C, PINTO C A, CUNHA S C, et al. A novel strategy of acrylamide mitigation in fried potatoes using asparaginase and high pressure technology[J/OL]. *Innovative food science & emerging technologies*, 2020, 60: 102310 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102310>.
- [28] VIKLUND G Å I, OLSSON K M, SJÖHOLM I M, et al. Acrylamide in crisps: effect of blanching studied on long-term stored potato clones[J]. *Journal of food composition and analysis*, 2010, 23(2): 194-198.
- [29] PEDRESCHI F, BUSTOS O, MERY D, et al. Color kinetics and acrylamide formation in NaCl soaked potato chips[J]. *Journal of food engineering*, 2007, 79(3): 989-997.
- [30] 郭晓艳, 高晴, 董文明, 等. 不同预加工方式对马铃薯片中丙烯酰胺的影响[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(1): 66-72. GUO X Y, GAO Q, DONG W M, et al. Effect of different pretreatment methods on acrylamide in potato chips[J]. *Food research and development*, 2021, 42(1): 66-72 (in Chinese with English abstract).
- [31] ANTUNES-ROHLING A, CIUDAD-HIDALGO S, MIR-BEL J, et al. Ultrasound as a pretreatment to reduce acrylamide formation in fried potatoes[J]. *Innovative food science & emerging technologies*, 2018, 49: 158-169.
- [32] OSTERMEIER R, HILL K, DINGIS A, et al. Influence of pulsed electric field (PEF) and ultrasound treatment on the frying behavior and quality of potato chips[J/OL]. *Innovative food science & emerging technologies*, 2021, 67: 102553 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102553>.
- [33] GÜLCAN Ü, CANDALUSLU C, MUTLU C, et al. Impact of inert and inhibitor baking atmosphere on HMF and acrylamide formation in bread[J/OL]. *Food chemistry*, 2020, 332: 127434 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127434>.
- [34] AKKURT K, MOGOL B A, GÖKMEN V. Mitigation of acrylamide in baked potato chips by vacuum baking and combined conventional and vacuum baking processes [J/OL]. *LWT*, 2021, 144: 111211 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111211>.
- [35] HADDARAH A, NAIM E, DANKAR I, et al. The effect of borage, ginger and fennel extracts on acrylamide formation in French fries in deep and electric air frying[J/OL]. *Food chemistry*, 2021, 350: 129060 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129060>.
- [36] PÉREZ-LÓPEZ A, NOGUERA-ARTIAGA L, GONZÁLEZ S, et al. Acrylamide content in French fries prepared with vegetable oils enriched with β -cyclodextrin or β -cyclodextrin-carvacrol complexes[J/OL]. *LWT - food science and technology*, 2021(148): 111765 [2021-05-25]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111765>.
- [37] KUEK S L, AHMAD TARMIZI A H, ABD RAZAK R A, et al. Contribution of lipid towards acrylamide formation during intermittent frying of French fries[J/OL]. *Food control*, 2020, 118: 107430 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107430>.
- [38] KALITA D, JAYANTY S S. Reduction of acrylamide formation by vanadium salt in potato French fries and chips[J]. *Food chemistry*, 2013, 138(1): 644-649.
- [39] KALITA D, JAYANTY S S. Inhibition of acrylamide formation by vanadium salt in French fries and potato chips [M]// GÖKMEN V. *Acrylamide in food*. Amsterdam: Elsevier, 2016: 393-403.
- [40] CHEN T Y, LUO H M, HSU P H, et al. Effects of calcium supplements on the quality and acrylamide content of puffed shrimp chips[J]. *Journal of food and drug analysis*, 2016, 24(1): 164-172.
- [41] OU S Y, LIN Q L, ZHANG Y P, et al. Reduction of acrylamide formation by selected agents in fried potato crisps on industrial scale[J]. *Innovative food science & emerging technologies*, 2008, 9(1): 116-121.
- [42] MESTDAGH F, MAERTENS J, CUCU T, et al. Impact of additives to lower the formation of acrylamide in a potato model system through pH reduction and other mechanisms[J]. *Food chemistry*, 2008, 107(1): 26-31.
- [43] ZENG X H, CHENG K W, DU Y G, et al. Activities of hydrocolloids as inhibitors of acrylamide formation in model systems and fried potato strips[J]. *Food chemistry*, 2010, 121(2): 424-428.
- [44] MORALES G, JIMENEZ M, GARCIA O, et al. Effect of natural extracts on the formation of acrylamide in fried potatoes [J]. *LWT - food science and technology*, 2014, 58(2): 587-593.
- [45] KOTSIOU K, TASIOULA-MARGARI M, KUKUROVÁ K, et al. Impact of oregano and virgin olive oil phenolic compounds on acrylamide content in a model system and fresh potatoes [J]. *Food chemistry*, 2010, 123(4): 1149-1155.
- [46] URBAN ČCIĆ S, KOLAR M H, DIMITRIJEVIĆ D, et al. Stabilisation of sunflower oil and reduction of acrylamide formation of potato with rosemary extract during deep-fat frying[J]. *LWT-food science and technology*, 2014, 57(2): 671-678.
- [47] MOUSA R M A. Simultaneous inhibition of acrylamide and oil uptake in deep fat fried potato strips using gum Arabic-based coating incorporated with antioxidants extracted from spices [J]. *Food hydrocolloids*, 2018, 83: 265-274.
- [48] TAKAMA A, MATSUBARA H, LEE S H, et al. Carnosine and anserine in chicken can quench toxic acrylamide under cooking conditions: mass spectrometric studies on adduct formation and characterization [J/OL]. *Food chemistry*, 2020, 333: 127480 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127480>.

- chem.2020,127480.
- [49] ALBEDWAWI A, TURNER M, OLAIMAT A, et al. An overview of microbial mitigation strategies for acrylamide: lactic acid bacteria, yeast, and cell-free extracts[J/OL]. LWT-food science and technology, 2021, 143: 111159 [2021-02-20]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111159>.
- [50] ANESE M, BORTOLEOMEZZI R, MANZOCCO L, et al. Effect of chemical and biological dipping on acrylamide formation and sensory properties in deep-fried potatoes[J]. Food research international, 2009, 42(1):142-147.
- [51] DANIALI G, JINAP S, SANNY M, et al. Effect of amino acids and frequency of reuse frying oils at different temperature on acrylamide formation in palm olein and soy bean oils via modeling system[J]. Food chemistry, 2018, 245:1-6.
- [52] LÓPEZ-LÓPEZ A, BEATO V M, SÁNCHEZ A H, et al. Effects of selected amino acids and water-soluble vitamins on acrylamide formation in a ripe olive model system[J]. Journal of food engineering, 2014, 120:9-16.
- [53] SHIN D C, KIM C T, LEE Y C, et al. Reduction of acrylamide by taurine in aqueous and potato chip model systems[J]. Food research international, 2010, 43(5):1356-1360.
- [54] ZENG X H, CHENG K W, JIANG Y, et al. Inhibition of acrylamide formation by vitamins in model reactions and fried potato strips[J]. Food chemistry, 2009, 116(1):34-39.
- [55] 郑宗平,秦川,兰山,等.食品体系中丙烯酰胺的研究进展;抑制剂及其抑制机理[J].食品科学,2014,35(1):282-288.ZHENG Z P, QIN C, LAN S, et al. Research progress of acrylamide in food system: inhibitors and inhibition mechanism[J]. Food science, 2014, 35(1):282-288(in Chinese with English abstract).
- [56] YUAN Y, SHU C, ZHOU B, et al. Impact of selected additives on acrylamide formation in asparagine/sugar Maillard model systems[J]. Food research international, 2011, 44(1):449-455.
- [57] QI Y J, ZHANG H, WU G C, et al. Mitigation effects of proanthocyanidins with different structures on acrylamide formation in chemical and fried potato crisp models[J]. Food chemistry, 2018, 250:98-104.
- [58] ZHAO L, ZHOU T, YAN F F, et al. Synergistic inhibitory effects of procyanidin B2 and catechin on acrylamide in food matrix[J]. Food chemistry, 2019, 296(30):94-99.
- [59] NEMATOLLAHI A, MOLLAHALIL MEYBODI N, MOUSAVI KHANEHGAH A. An overview of the combination of emerging technologies with conventional methods to reduce acrylamide in different food products: perspectives and future challenges[J/OL]. Food control, 2021, 127: 108144 [2021-04-05]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108144>.

Progress of controlling acrylamide in product of processing potato

CHENG Chao, WANG Haibo, LI Wei, ZHOU Zhi

*Hubei Province Key Laboratory of Biological Resources Protection and Utilization/
College of Biological Science and Technology, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China*

Abstract Acrylamide exists in starch-rich foods processed with high-temperature and is carcinogenic. There are many ways to produce acrylamide, and the Maillard reaction is the most important way to produce acrylamide. The multiple ways to produce acrylamide bring great troubles to the control of acrylamide in the product as well. Potato tubers are rich in substrates of Maillard reaction including asparagine and reducing sugars, which are the easiest food to form acrylamide. Reducing the content of acrylamide has always been the major problem faced by the industry of processing potato. In order to guide the safe production of processing potato scientifically, especially snack foods, the acrylamide formation pathways, control paths and methods of acrylamide in processing potato were sorted out systematically, and the effects of different control conditions on the acrylamide formation were evaluated based on the statistical methods of literature. The results showed that controlling the substrate concentration, blanching, using CaCl_2 , NaCl , Cys, and controlling the cooking conditions can effectively control the acrylamide content of potato products.

Keywords potato; acrylamide; carcinogens; food safety; elimination method; synergy

(责任编辑:赵琳琳)