

食品中丙烯酰胺检测方法的研究进展

于 萍

(福建省计量科学研究院 福建 福州 350003)

摘 要: 丙烯酰胺是一种对人体有神经毒性和潜在致癌性的物质,2002年首次发现在高温油炸后的富含碳水化合物食品中存在,并引起了世界各国研究者的广泛关注。本文就丙烯酰胺的检测方法,主要包括气相色谱法与液相色谱法,进行了综述。

关键词: 丙烯酰胺;食品;检测方法

中图分类号:O657.7 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2011)06-0021-03

Research Progress of Detection of Acrylamide in Food

Yu Ping

(Fujian Research Institute of Metric Science, Fuzhou, Fujian 350003, China)

Abstract: Acrylamide is a neurotoxic and potentially carcinogenic chemical which was discovered unexpectedly in 2002 in certain foods rich in carbohydrates and cooked at high temperature. Scientists all over the world comprehensively pay attention to this issue. The determination methods including gas chromatography and liquid chromatography are reviewed in this paper.

Keywords: acrylamide; food; determination methods

1 引言

丙烯酰胺(acrylamide, AM)是一种白色晶体化学物质,极易溶于水、乙醇、甲醇、丙酮、二甲醚和三氯甲烷中。人体可通过消化道、呼吸道(吸烟)、皮肤黏膜等多种途径接触丙烯酰胺。2002年4月瑞典国家食品管理局(NFA)和斯德哥尔摩大学研究人员率先报道,在一些油炸或烧烤的淀粉类食品,如炸薯条、炸土豆片等中检出丙烯酰胺,而且含量超过饮水中允许最大限量的500多倍。之后挪威、英国、瑞士和美国等国家也相继报道了类似结果。联合食品添加剂专家委员会(JECFA)根据各国的摄入量,认为人类的平均摄入量大致为 $1 \mu\text{g/kg}$ 体重/天。由于丙烯酰胺具有潜在的神经毒性、遗传毒性和致癌性^[1],引起全球研究人员的极大关注。且我国将食品中丙烯酰胺的检验列为“十五”国家重大科技专项“食品安全关键技术”课题,卫生部食品安全计划也

将食品中丙烯酰胺检测方法的建立和我国食品丙烯酰胺分布调查作为一个重要部分。

目前食品中丙烯酰胺的测定方法主要采用色谱法进行定量检测,尤其是色谱联用技术大大提高了测定的灵敏度和准确度,已成为国际关注的检测技术。本文就近年来国内外应用较多、有良好前景的方法作简要综述。

2 食品中丙烯酰胺的检测方法

由于食品的组成成分复杂,而且丙烯酰胺的含量很低,国外普遍采用的食品中丙烯酰胺的分析方法主要有气相色谱法、液相色谱法,特别是液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)的检测方法,准确性和灵敏性均相应提高,是具有潜在发展前景的检测方法。

2.1 样品的提取

食品中丙烯酰胺残留量的测定方法的关键步

收稿日期:2011-6-13

作者简介:于萍(1980~),女,工程师,从事化学计量工作。Email: jxyuping@163.com

骤是样品的制备,包括对丙烯酰胺的分离、提取与净化方法的选择,使得丙烯酰胺有较高的回收率。

丙烯酰胺为极性化合物,在水中的溶解度大,大多数食品样品在水中能够提取完全,是目前应用最为广泛的提取溶剂。水与样品的比例可根据具体样品实施调整,主要有冷提取和热提取。冷提取一般是在室温下,将水与样品混合进行振荡提取或在高速匀浆机中混合提取;热提取一般在 60-70℃ 的热水中将样品进行振荡提取,提取效率高于冷提取法,适用于基质较为复杂的样品^[1]。

由于丙烯酰胺在酸性溶液中较为稳定,故美国 FDA 用含 0.1% 的蚁酸水溶液提取样品。对于脂肪含量高的样品,可采用有机溶剂萃取。Biedermann 等^[2]分别采用正丙醇-水和丁酮提取。相对于水提法,有机溶剂提取体系具有以下两个优点:同时提取包埋在脂肪微粒中的丙烯酰胺,使提取更完全;便于浓缩作进一步处理。

2.2 样品的检测方法

2.2.1 气相色谱法(GC)

2.2.1.1 溴化衍生及其净化

由于丙烯酰胺的热不稳定性,采用 GC 进行检测时,需要对其进行化学衍生,以改善丙烯酰胺的热不稳定性,提高 GC 检测方法的灵敏度与专一性。目前,衍生化方法主要为溴化衍生,衍生产物为 2,3-二溴丙酰胺(2,3-DBPA)或是 2-溴丙烯酰胺(2-BPA)。

1976 年 Hashimoto 等^[3]首次报道了丙烯酰胺的溴化衍生,即在预处理样品中加入溴化钾、溴化氢或者是单质溴,与丙烯酰胺反应 1 h 后,2,3-DBPA 的生成率大于 80%。2002 年 Nemoto 等^[4]报道了在酸性介质中加入溴化钾与溴酸钠的溴化衍生方法提高了衍生效率。

丙烯酰胺的另一溴化衍生方式为进样前加入三乙胺将 2,3-DBPA 转化为更稳定的 2-BPA。Zhang 等^[5]报道了应用 GC-ECD 对丙烯酰胺进行检测时,采用 HP-INNOW AX 毛细管柱,溴化衍生产物 2-BPA 的色谱峰值响应信号比 2,3-DBPA 强 20 倍,较之 2,3-DBPA 而言,2-BPA 虽增加了操作的步骤,但衍生物更加稳定,有更好的重复性。

2.2.1.2 测定

丙烯酰胺溴化后含有两个高电负性的溴原子,

采用 ECD 检测具有很高的响应值。EPA 采用该方法测定水中的丙烯酰胺,检测限 (LOD) 可达 0.032 $\mu\text{g/L}$ 。质谱由于可以提供更多的结构信息,定性、定量更加准确,正逐渐成为丙烯酰胺痕量测定的主流检测器,并且以 SIM 的扫描方式进行定量,灵敏度高。2,3-DBPA 在 70eV 的 EI 源的作用下裂解,主要产生两对含溴特征碎片离子 $m/z=152$ (100%, $[\text{C}_3\text{H}_5^{81}\text{Br}]^+$), 150 (100%, $[\text{C}_3\text{H}_5^{79}\text{Br}]^+$), 108 (65%~70%, $[\text{C}_2\text{H}_3^{81}\text{Br}]^+$) 与 106 (65%~70%, $[\text{C}_2\text{H}_3^{79}\text{Br}]^+$)。溴原子 79 和 81 的天然丰度比为 1:1,特征性很强,使得 $m/z=150$ 、152、106、108 均可以用作 SIM 定量离子,根据测定中的干扰不同,可分别选择其中的一个或几个进行定量,同时根据 4 个离子的丰度比进行定性,远比单独靠保留时间定性更为准确。

2.2.2 液相色谱法(LC)

由于 GC 测定样品中丙烯酰胺需进行溴化衍生,操作繁琐,对衍生技术要求较高,难以掌握。采用 LC 方法不需要衍生,直接对丙烯酰胺进行测定,简化了分析过程,而且测定在常温下进行,克服了热不稳定性。

2.2.2.1 净化

基于 LC 测定的净化方法主要有:通过一定的物理方式,如冰冻-复融-离心、玻璃棉过滤、高速离心和超滤等方式除去一些大颗粒物质、大量淀粉基质和一些非极性的大分子物质;通过石油醚或正己烷等非极性溶剂的液液萃取除油脂,采用 Carrez 试剂沉淀蛋白等;使用 SPE 柱净化样品。在对样品进行分析时,应根据具体情况,合并使用上述手段。

目前, SPE 柱净化为主要采用方式,一般需要合并使用多根 SPE 柱,如 Becalski 等^[7]将 Oasis MAX、Oasis MCX 与石墨化碳黑柱合并使用;另外一种方式是使用 Isolute-M-M 这种混合填料的 SPE 柱进行净化^[8]。

此外, Inoue 等使用柱切换的技术,将净化作用的凝胶柱与分析柱进行串联测定食品中的丙烯酰胺,实现了在线净化与分离,大大缩短了分析周期^[9]。

2.2.2.2 测定

通常采用反相色谱法,一般选用非极性的 C_{18} 柱。Rosen 和 Hellenas 最先报道了食品中丙烯酰胺

时采用 LC-MS 检测方法^[10],即提取液经过反复多次的纯化后,用 3 μm 粒子 C_{18} 填充柱($2 \times 250 \text{ mm}$),以 0.1% 醋酸水溶液-0.5% 甲醇为流动相,其流速为 0.2 L/min,进样量(丙烯酰胺提取液)为 20 μL ,柱温为 26 $^{\circ}\text{C}$,检测器为质谱仪。

在此基础上发展起来的 LC-MS/MS 方法,通过保留时间和相对离子强度来确定丙烯酰胺的含量,在化学结构鉴定上具有很高的灵敏性,检测限为 20~50 $\mu\text{g/kg}$,可直接分析食品中丙烯酰胺的含量。

3 结语

检测丙烯酰胺的方法共性为:都包括了三个步骤:提取、净化与色谱分离;几乎都选择了同位素标记的丙烯酰胺标准品为内标物;定性检测几乎都使用了质谱+色谱,其差异在于使用了不同的提取、净化和色谱分离方式。使用的提取剂有水、水+甲醇或其它有机溶剂。

从丙烯酰胺的整体检测水平来看,还存在一些问题,由于食品中丙烯酰胺还是属于痕量物质,在分析之前必须进行富集,样品的前处理就相对比较复杂,另外各种检测设备比较昂贵,限制了这些方法在分析时间和成本的普及型,这都需要在今后的研究中综合评价各种检测方法。

感谢福建省质监总局项目:食品中丙烯酰胺的检测技术及标准化研究(FJQI2009030)

参考文献

- [1] RG Tardiff, ML Gargas, CR Kim, ML Carson, LM Sweeney. Estimation of safe dietary intake levels of acrylamide for humans[J]. Food Chem Toxicol, 2010, 48: 658-667.
- [2] Wang H, Lee A W M, Shuang S, Choi M M F [J]. Microchemical Journal, 2008, 89: 90-97.
- [3] Biedermann M., Biedermann-Brem S., Noti A., Grob K., Egli P., Mandli H. Two GC-MS methods for the analysis of acrylamide in foods[J]. Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 2002, 93, 638-652.
- [4] Hashimoto A. Improved method for the determination of acrylamide monomer in water by means of gas-liquid chromatography with an electron capture detector [J]. The Analyst, 1976, 101, 932-938.
- [5] Nemoto S., Takatsuki S., Sasaki K., Maitani T. Determination of acrylamide in foods by GC/MS using ^{13}C labeled acrylamide as an internal standard[J]. Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 2002, 43, 371-376.
- [6] Zhang Y., Dong Y., Ren Y., Zhang, Y. Rapid determination of acrylamide contaminant in conventional fried foods by gas chromatography with electron capture detector [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1116, 209-216.
- [7] Becalski A., Lau B. P. Y., Lewis D., Seaman S. W. Acrylamide in foods: Occurrence, sources, and modelling[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51, 802-808.
- [8] Ono H., Chuda M., Ohmishi-Kameyama H., Yada H., Ishizaka M., Kobayashi H., Yoshida M. Analysis of acrylamide by LC-MS/MS and GC-MS in processed Japanese food [J]. Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2003, 20, 215-220.
- [9] Inoue K., Yoshimura Y., Nakasawa H. Development of high-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry with size-exclusion chromatography for determination of acrylamide in fried foods [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2003, 26, 1877-1884.
- [10] Rosen J., Hellenas K. E. Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. The Analyst, 2002, 127, 880-882.