

气相色谱法测定食品中丙烯酰胺

周宇^{1,2}, 朱圣陶¹, 刘仁平³

- (1. 苏州大学放射医学与公共卫生学院 江苏 苏州 215123;
2. 江苏省淮安市卫生监督所 江苏 淮安 223001;
3. 苏州工业园区疾病防治中心 江苏 苏州 215021)

摘要: 研究了食品中丙烯酰胺含量的气相色谱分析方法。薯片经提取、溴化、蒸发后进行气相色谱分析。采用 Elite-Wax 毛细管柱分离样品, 电子俘获检测器测定丙烯酰胺的含量。方法的线性范围为 0~2000 μg/kg; 最小检测浓度为 3 μg/kg; 相对标准偏差为 3.97%~7.48%; 样品加标回收率为 69.9%。结果表明: 该方法具有稳定性好、灵敏度高等优点。

关键词: 气相色谱法; 丙烯酰胺; 薯片

Determination of Acrylamide in Food by Gas Chromatography

ZHOU Yu^{1,2}, ZHU Sheng-tao¹, LIU Ren-ping³

- (1. School of Radiation Medicine and Public Health, Suzhou University, Suzhou 215123, China;
2. Huai'an Station of Sanitation Supervision in Jiangsu Province, Huai'an 223001, China;
3. The Center for Disease Control and Prevention of Suzhou Industrial Park, Suzhou 215021, China)

Abstract: A method for the determination of acrylamide in food by gas chromatography was studied. The method consisted of extraction, bromization, evaporation and GC analysis. The GC analysis was carried out by using Elite-Wax capillary column and electron capture detector. The linear range was 0~2000 μg/kg and the limit of detection was 3 μg/kg. The relative standard deviation was 3.97%~7.48% and the recovery rate was 69.9%. The method has good stability and sensibility.

Key words: gas chromatography; acrylamide; potato crisp

中图分类号: R155

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)03-0194-03

丙烯酰胺(Acrylamide, AA)是一种白色透明片状晶体, 其聚合物聚丙烯酰胺广泛用于纺织、化工、冶金等行业, 也可用于水处理中的絮凝剂。丙烯酰胺不仅

具有神经毒性而且对人可能有致癌性。对大鼠和小鼠进行的长期研究表明, 丙烯酰胺与甲状腺癌、肾上腺癌、乳腺癌和生殖系统癌症发病存在剂量-暴露关系。2002

收稿日期: 2005-05-31

作者简介: 周宇(1975-), 男, 工程师, 在读硕士, 研究方向为食品卫生。

要成分浓度间接测量是可行的, 完全可以满足当前乳制品行业对牛乳主要成分浓度检测精度的要求。

在 30s 时间内就可以测出牛乳中的乳脂、乳蛋白、乳糖、灰分等主要成分浓度, 大大提高了测试效率, 它为乳制品检测提供了一种低成本、无损、快速检测的新方法。

本研究所提出的方法同样可以应用于其它液态食品(如果汁、葡萄酒、白酒等)的成分浓度测量。

参考文献:

- [1] 李庆波, 汪旻, 徐可欣, 等. 牛奶主要成分浓度近红外快速测量法[J]. 食品科学, 2002, 23(6): 121-124.
- [2] 袁易全. 近代超声原理及应用[M]. 南京: 南京大学出版社, 1996.
- [3] Dukhin A S, Goetz P J. Ultrasound characterizing liquid based food products 1. Acoustic Spectroscopy[R]. Dispersion Technology Inc, 2002.
- [4] Priev A B, Ponomarev Viktor, Sarvazyan Armen. Method and apparatus for determining the composition of fluids[P]. United States Patent Application, 20030236635.

年4月瑞典科学家发现在炸薯片、炸薯条、饼干、面包等经高温处理的高淀粉食品中广泛存在较高水平的丙烯酰胺。该结果一经公布立即引起全球的极大关注。随后,世界各国的科学家对食品中丙烯酰胺的形成机制、不良反应、检测方法以及人群暴露水平等各个方面进行了深入研究^[1]。目前,国际上对于食品中丙烯酰胺的检测方法尚无统一的标准方法,我国也只制定了水源水和工作场所空气中丙烯酰胺的检测方法^[2]。本文采用Elite-Wax毛细管柱和电子俘获检测器(ECD),以保留时间定性,外标峰面积定量,研究了食品中丙烯酰胺含量的检测方法。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

PerkinElmer clarus 500气相色谱仪(GC);电子俘获检测器(ECD);电热恒温水浴锅;Beckman Coulter™ Allegra™ 64R离心机;MODEL-3旋转蒸发仪。

99.5%丙烯酰胺 Sigma公司;99.5%2,3-二溴丙酰胺(2,3-DBPA) 保定市乐凯化学有限公司;冰醋酸、 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、KBr、氢溴酸、溴、 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 、乙酸乙酯、正己烷、 Na_2SO_4 均为国产分析纯试剂;KBr和 Na_2SO_4 经600℃高温炉煅烧4h后于室温下贮存于密闭容器内;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 色谱条件

程序控制分流/不分流进样器(PSS);Elite-Wax毛细管柱(30m × 0.32mm × 0.5μm);载气 N_2 ,流速1.6ml/min;不分流进样,进样量1μl,进样口温度260℃,检测器温度375℃;程序升温:55(1min,15℃/min) 170(3min,15℃/min) 195(40min,15℃/min) 240(7min)。

1.3 溶液的配制^[3]

丙烯酰胺标准溶液的配制:溶解丙烯酰胺于水中得1mg/ml的储备液,再将储备液稀释为10μg/ml的标准溶液,于4℃冷藏备用。

2,3-DBPA标准溶液的配制:溶解2,3-DBPA于乙酸乙酯/正己烷(4:1,V/V)中得1mg/ml的储备液,再将储备液稀释为10μg/ml的标准溶液,于4℃冷藏备用。

饱和溴水:将约8ml溴加入500ml水中至沉淀出现。

Carrez 溶液:溶解144g $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 于500ml水中。

Carrez 溶液:溶解288g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 于500ml水中。

1.4 样品处理^[3]

来源:自苏州市场上购买定型包装的薯片作为样品。

提取:称取10g充分碾磨的样品于250ml锥形烧瓶中并加入100ml水,再70℃水浴均质1h,经常摇动。

悬浮液中加入约1ml冰醋酸使其酸化至pH4~5,连续用Carrez 和Carrez 各2ml处理,再16000 × g(5min)离心15min。然后,上清液经玻璃棉过滤到250ml锥形烧瓶。

溴化:煅烧过的KBr7.5g溶解于滤液中,并搅拌,加几滴氢溴酸调节pH至1~3。然后,再加10ml饱和溴水于烧瓶,同时搅拌。烧瓶用铝箔盖上再转移至冰浴反应过夜。

蒸发:反应完成后,加入几滴1mol/L $Na_2S_2O_3$ 至黄色消失,以分解掉过量的溴。再将混合物移入一个250ml分离漏斗中用50ml乙酸乙酯/正己烷(4:1,V/V)抽提,摇动1min。相分离后,丢弃较低的水层(若为乳状液,则将混合物2600 × g离心10min)。有机相经覆盖有15g煅烧过 Na_2SO_4 的玻璃棉过滤到100ml圆底烧瓶内,分离漏斗和过滤器用乙酸乙酯/正己烷(4:1,V/V)10ml漂洗2次。混合馏分用旋转蒸发仪(55℃,真空)蒸发后定容至2ml用于GC分析。

2 结果与分析

2.1 定性实验

将乙酸乙酯/正己烷(4:1,V/V)纯溶剂与2,3-DBPA标准溶液(10μg/ml)分别进样,比较两者色谱图(见图1中的a、b)后得2,3-DBPA保留时间为14.442min。

2.2 标准曲线的绘制

向六个含有100ml水的250ml锥形烧瓶中分别加入0(空白)、50、250、500、1000、2000μl的丙烯酰胺标准溶液(10μg/ml),然后再将这些溶液按照样品处理步骤进行处理。最后将其定容液分别进行GC分析。以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标得标准曲线。回归方程为 $Y=281.978999X+71366.794103$, $r^2=0.99984$,相关分析后得 $p < 0.01$,有统计学意义。以能产生2倍噪声信号量为最小检测量得最小检测浓度为3μg/kg^[4]。

2.3 精密度实验

取同一薯片样品4份,按样品处理步骤进行处理,随后进行GC分析(见图1中的c)。测得薯片中丙烯酰胺的平均含量为512μg/kg(各样品的测定值分别为521、501、537和489μg/kg),相对标准偏差(RSD)为4.15%。

2.4 回收率实验

取同一薯片样品4份,每份样品加入500μl的丙烯酰胺标准溶液(10μg/ml),按样品处理步骤进行处理,随后进行GC分析。测得加标后丙烯酰胺的平均含量为861.5μg/kg(各测定值分别为839、841、873和893μg/kg),平均回收率为69.9%,相对标准偏差(RSD)为7.48%。

3 讨论

丙烯酰胺性质不稳定,温度达到其熔点(84~85℃)

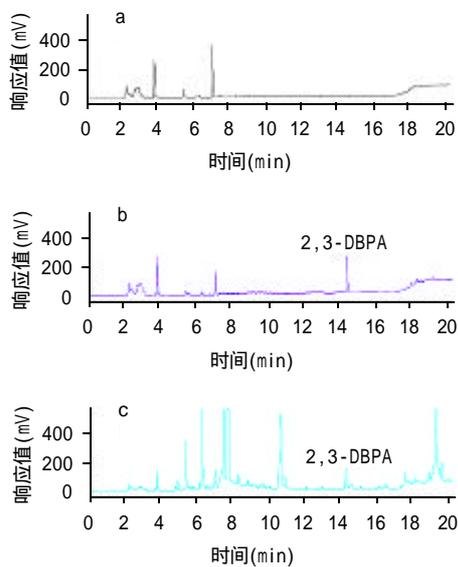


图1 溶剂(a)、2,3-DBPA(b)标准溶液和薯片样品(c)色谱图
Fig.1 Chromatography of the solvent(a), 2,3-DBPA(b) and potato crisp(c)

时易聚合成聚丙烯酰胺^[5], 而其溴化产物 2,3-DBPA 则对热稳定, 并且易于被 ECD 检测^[4]。此外, 2,3-DBPA 为弱极性, 易溶于乙酸乙酯、正己烷等非极性有机溶剂。在上述溴化条件下, 只要反应时间超过 1 h, 则可得到 > 80% 的溴化产物^[2]。通过进一步实验证明, 旋转蒸发

仪蒸发过程无损失(平均回收率为 103.99%, RSD 为 3.97%), 但乙酸乙酯/正己烷抽提过程有一定损失(平均回收率为 80.07%, RSD 为 4.04%), 同时也提示提取、溴化过程也存在一定损失。本文建立的方法具有稳定性好、灵敏度高等优点, 符合“十五”国家科技攻关计划“食品安全关键技术研究”的要求, 为食品中丙烯酰胺的检测提供了切实可行的技术手段。运用本方法对样品的检测结果与国外文献报道一致^[6]。该方法在稳定性、灵敏度和回收率上均与国外方法相当, 但对仪器要求上则相对更经济, 更适合我国国情。

参考文献:

- [1] 周宇, 朱圣陶. 食品中丙烯酰胺污染的研究进展[J]. 中华预防医学杂志, 2004, 38(5): 348-350.
- [2] 杨昀. 丙烯酰胺微量分析研究进展[J]. 食品科学, 2004, 25(4): 188-192.
- [3] Pittet A, P érisset A, Oberson J M. Trace level determination of acrylamide in cereal-based foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1035: 123-130.
- [4] 李浩春. 分析化学手册(第二版)第五分册气相色谱分析[M]. 化学工业出版社, 1999. 259-262.
- [5] Wenzl T, Beatriz M, Anklam E. Analytical methods for the determination of acrylamide in food products: a review[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(10): 885-902.
- [6] FAO/WHO. Consultation on the health implications of acrylamide in food[R]. Geneva, 2002, 6: 25-27.

信息

日本研究人员发现喝绿茶也许可防老年痴呆

日本研究人员发现, 有规律地饮用绿茶, 也许能在人变老时延缓大脑老化, 降低人患老年痴呆症的风险。

据最新一期《美国临床营养学杂志》报道, 日本东北大学研究人员对 1003 位 70 岁以上的日本老人进行了问卷调查, 问卷问题涉及这些老人前一个月的所有饮食、健康情况及生活习惯。老人们还接受了有关认知功能的测试, 测试内容包括记忆力、注意力和语言的使用。

研究结果发现, 每天习惯喝 2 杯以上绿茶的老年人和每周习惯喝 3 杯以下绿茶的老年人相比, 前者认知能力受到损害的几率大约是后者的一半。

研究人员推测, 和欧洲及北美国家相比, 日本阿尔茨海默氏症发病率较低, 原因可能是日本人喜爱饮用绿茶。研究人员表示, 他们将在今后的研究中进一步确认绿茶对大脑的潜在保护作用。

此前曾有实验室研究显示, 绿茶中的某种成分可以保护大脑细胞免受损伤, 从而防止阿尔茨海默氏症和帕金森氏症等老年痴呆症的发生。但这些研究都建立在动物或试管实验的基础上。日本研究人员的新结果, 是首次在人身上发现绿茶有预防老年痴呆症的作用。