

doi: 10.3969/j.issn.2095-0780.2014.03.011

## 不同加工方式下草鱼鱼糜制品中杂环胺生成与变化的研究

杨洪生<sup>1</sup>, 徐琦<sup>2</sup>, 张美琴<sup>1</sup>, 吴瑛<sup>3</sup>, 吴光红<sup>1</sup>

(1. 江苏省水产质量检测中心, 江苏南京 210017; 2. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266100; 3. 南京市妇幼保健院, 江苏南京 210004)

**摘要:** 文章研究了草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)鱼糜制品在水煮、200 °C烘烤和140~200 °C油炸条件下杂环胺的变化,并初步探讨了杂环胺形成机制。11种杂环胺的质量分数采用超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法进行测定。结果表明杂环胺的种类和生成速率与加工方式有关。水煮方式下仅检出2种杂环胺,第60分钟时总量为1.78  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;200 °C烘烤方式下检出9种杂环胺,第30分钟时总量为75.78  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;200 °C油炸方式检出9种杂环胺,第8分钟时总量高达115.11  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在140~200 °C油炸温度下杂环胺的质量分数随着油炸时间和温度的增加而显著增大( $P < 0.05$ ),生成杂环胺的种类也有所增加。

**关键词:** 杂环胺;加工方式;草鱼鱼糜制品

中图分类号: TS 254.4

文献标志码: A

文章编号: 2095-0780-(2014)03-0073-07

## Formation and variation of heterocyclic amines in grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) surimi products by different cooking methods

YANG Hongsheng<sup>1</sup>, XU Qi<sup>2</sup>, ZHANG Meiqin<sup>1</sup>, WU Ying<sup>3</sup>, WU Guanghong<sup>1</sup>

(1. Fishery Analysis & Testing Center of Jiangsu Province, Nanjing 210017, China; 2. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. Nanjing Maternity and Child Health Care Hospital, Nanjing 210004, China)

**Abstract:** We investigated the effect of different cooking methods on variation of heterocyclic amines in grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) surimi products and discussed their formation mechanism. With ultra-high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, we detected the contents of 11 kinds of heterocyclic amines. Results reveal that types of heterocyclic amines and their formation rate were related with cooking methods. Only two kinds of heterocyclic amines were detected, with 1.78  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  at the 60<sup>th</sup> minute by boiling method; nine kinds of heterocyclic amines were detected, with 75.78  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  at the 30<sup>th</sup> minute by 200 °C baking method; nine kinds of heterocyclic amines were detected, with 115.11  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  at the 8<sup>th</sup> minute by 200 °C frying method. At frying temperature of 100~200 °C, the types and contents of heterocyclic amines increased significantly with increase of frying temperature and time.

**Key words:** heterocyclic amine; cooking method; grass carp surimi product

杂环胺(heterocyclic amine)是富含蛋白质的肉类食物在高温烹饪过程中产生的一类具有致癌致突

变作用的多环芳香族化合物。自1977年SUGIMURA等<sup>[1]</sup>首次在烤鱼和烤牛肉制品中发现杂环胺以

收稿日期: 2013-12-24; 修回日期: 2014-01-22

资助项目: 江苏省农业科技自主创新项目[CX(13)3095]; 江苏省水产三项工程项目(PJ2010-52)

作者简介: 杨洪生(1979-), 男, 硕士, 助理研究员, 从事水产品质量安全研究。E-mail: yhs713@163.com

通信作者: 吴光红(1956-), 男, 博士, 研究员, 从事水产品质量安全与加工研究。E-mail: ghwu2007@163.com

来,目前已从高温烹调食品中发现约30种杂环胺<sup>[2-3]</sup>。Ames试验和流行病学研究表明杂环胺与乳腺癌、结肠癌等癌症存在一定的相关性<sup>[2,4-5]</sup>,这可能由于杂环胺能在细胞色素P450氧化酶的作用下与DNA发生加合反应,从而产生致突变和致癌作用<sup>[6-7]</sup>。目前杂环胺中的2-氨基-3-甲基咪唑并[4,5-*f*]喹啉(IQ)已被国际癌症研究中心(IARC)列为可疑致癌物(2A级),而2-氨基-3,4-二甲基咪唑并[4,5-*f*]喹啉(MeIQ)、2-氨基-1-甲基-6-苯基-咪唑并[4,5-*b*]吡啶(PhIP)等被列为潜在致癌物(2B级)<sup>[2]</sup>。目前对食品中杂环胺的分离鉴别、定量分析、形成机制、影响因素和控制技术等诸多方面展开了深入的研究<sup>[3,9]</sup>,例如LIAO等<sup>[8]</sup>探讨了鸡、鸭胸肉在不同加工方式下杂环胺的生成和变化;PUANGSOMBAT和SMITH<sup>[9]</sup>研究了5种不同提取方式的迷迭香(*Rosmarinus officinalis*)提取物对牛肉饼在191℃和204℃油煎条件下杂环胺的抑制效果。虽然关于食品中杂环胺的研究众多,但常见于畜禽制品,而有关水产加工品中杂环胺的研究较少。目前中国对于杂环胺的研究逐渐起

步<sup>[8,10-11]</sup>,随着中国水产品需求逐年增大以及对食品安全的高度重视,水产加工品中杂环胺的研究将越来越受到关注。

草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)作为中国“四大家鱼”之一,其加工方式多样,如油炸、清蒸、碳烤等。目前关于草鱼在加工过程杂环胺的形成机制、变化规律等尚未见报道,同时由于杂环胺的形成与加工条件(加工方法、温度和时间)有着密切的关系,而且在家庭烹调条件(100~200℃)下容易产生<sup>[12]</sup>,因此笔者分析了油炸、烘烤和水煮3种加工方式下草鱼鱼糜中杂环胺生成种类和质量分数随时间的变化规律,探讨了杂环胺的形成机制,为评价水产加工品的食用安全性提供一定的试验依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

草鱼购自南京苏果超市,每尾体长约55cm,质量约2.5kg;11种杂环胺类化合物标准品均购自加拿大Toronto Research Chemicals公司(表1)。

表1 杂环胺名称与缩写

Tab. 1 Names and abbreviations of heterocyclic amines

序号 No.	中文名称 Chinese name	英文名称 English name	缩写 abbreviation
1	2-氨基-3-甲基咪唑并[4,5- <i>f</i> ]喹啉	2-amino-3-methylimidazo[4,5- <i>f</i> ]quinoline	IQ
2	2-氨基-3,4-二甲基咪唑并[4,5- <i>f</i> ]喹啉	2-amino-3,4-dimethylimidazo[4,5- <i>f</i> ]quinoline	MeIQ
3	2-氨基-3,8-二甲基咪唑并[4,5- <i>f</i> ]喹啉	2-amino-3,8-dimethylimidazo[4,5- <i>f</i> ]quinoxaline	MeIQx
4	2-氨基-3,4,8-三甲咪唑并[4,5- <i>f</i> ]喹啉	2-amino-3,4,8-trimethylimidazo[4,5- <i>f</i> ]quinoxaline	4,8-DiMeIQx
5	2-氨基-1-甲基-6-苯基-咪唑并[4,5- <i>b</i> ]吡啶	2-amino-1-methyl-6-Phenylimidazo[4,5- <i>b</i> ]pyridine	PhIP
6	3-氨基-1,4-二甲基-5H-吡啶并[4,3- <i>b</i> ]吲哚	3-Amino-1,4-dimethyl-5H-Pyrido[4,3- <i>b</i> ]indole	Trp-P-1
7	3-氨基-1-甲基-5H-吡啶并[4,3- <i>b</i> ]吲哚	3-amino-1-methyl-5H-Pyrido[4,3- <i>b</i> ]indole	Trp-P-2
8	9- <i>H</i> -吡啶并[4,3- <i>b</i> ]吲哚	9 <i>H</i> -Pyrido[3,4- <i>b</i> ]indole	Norharman
9	1-甲基-9- <i>H</i> -吡啶并[4,3- <i>b</i> ]吲哚	1-methyl-9 <i>H</i> -Pyrido[3,4- <i>b</i> ]indole	Harman
10	2-氨基-9- <i>H</i> -吡啶并[2,3- <i>b</i> ]吲哚	2-amino-9 <i>H</i> -Pyrido[2,3- <i>b</i> ]indole	AαC
11	2-氨基-3-甲基-9- <i>H</i> -吡啶并[2,3- <i>b</i> ]吲哚	2-amino-3methyl-9 <i>H</i> -Pyrido[2,3- <i>b</i> ]indole	MeAαC

### 1.2 试验方法

草鱼取肌肉,制成鱼糜,-20℃保存。试验前取出草鱼鱼糜,室温解冻,然后将鱼糜放入模具中制成厚0.5cm、直径4cm的圆形鱼饼,质量为(15±1)g。

油炸试验。将EF-4L型电炸炉(广州市花都区

新粤海西厨设备厂出品)中油温预先分别控制在140℃、160℃、180℃和200℃,待稳定后将鱼饼置于油中,分别于第0.50、第0.75、第1.75、第2.50、第3.50、第5.00、第6.50和第8.00分钟取样,并迅速将样品置于冰箱(-20℃)中沥油降温。

烘烤试验。将 Venticell 烘箱(德国 MMM 公司出品)温度控制在 200 °C 并稳定 30 min,然后将鱼饼置于烘箱中,每隔 5 min 翻动一次,分别于第 1、第 2、第 5、第 10、第 15、第 20 和第 30 分钟取样,并迅速置于冰箱(-20 °C)中降温。

水煮试验。该试验作为对照试验,于 2 L 烧杯中加入 1 L 水,加热至沸腾后加入 100 g 鱼糜,并持续加热维持沸腾。分别于第 1、第 5、第 10、第 15、第 20、第 30 和第 60 分钟取样,并迅速将样品置于冰箱(-20 °C)中沥水降温。

所有样品降至室温后取出,充分粉碎,-20 °C 保存。样品中杂环胺的测定采用超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法<sup>[7]</sup>。

### 1.3 数据分析

试验数据用平均值 ± 标准偏差( $\bar{X} \pm SD$ )表示,试验结果采用 SPSS 19.0 统计软件进行单因素方差分析(One-Way ANOVA),用 Duncan's 法进行多重比较, $P < 0.05$  表示差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 油炸过程及油温变化

鱼饼置于 140 °C 油中时悬浮或沉于油炸锅中,由于脱水作用,鱼饼密度变小,约 30 s 开始上浮,随着焦糖化等反应的进行,第 4 分钟左右鱼饼呈金黄色,并散发香味;随着油炸时间的增加,鱼饼变脆变硬,颜色变深。鱼饼的质量由原来的 15 g 降至约 3 g。随着油炸温度的升高,鱼饼颜色的变化逐步加快,脱水作用加快,在 200 °C 油炸温度下,第 8 分钟时鱼饼变焦糊,并散发出焦糊味。

油炸试验的过程中连续测定了油温的波动情况。结果显示随着样品的放入,油温略有下降,第 1 分钟左右达到最低值,随后逐步上升,在第 3 分钟左右恢复至设定值,其下降幅度均不超过 4%,因此在试验过程中可以认为油温基本保持不变。

### 2.2 油炸方式下杂环胺的变化

草鱼鱼糜分别在 140 °C、160 °C、180 °C 和 200 °C 油炸温度下杂环胺的变化见表 2 ~ 表 5。140 °C 油炸温度下共检测出 7 种杂环胺,分别为 IQ、MeIQ、4,8-DiMeIQx、Trp-P-1、Trp-P-2、Harman 和 Norharman。其中第 1 分钟时检测出 Norharman;第 1.75 分钟时检测出 Harman;第 5

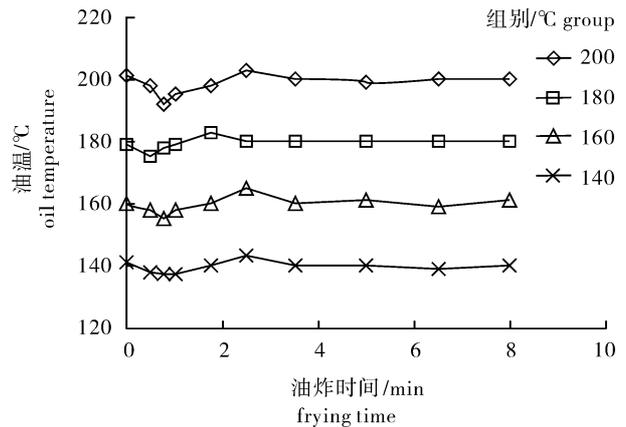


图1 油温变化曲线

Fig. 1 Variation curve of oil temperature

分钟时检测出 MeIQ;其余在第 8 分钟时检测出。除 Trp-P-1 的质量分数为  $1.47 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,其余的质量分数均低于  $1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。随着油炸温度的升高,杂环胺生成速度加快。160 °C 油炸方式下第 0.5 分钟时检测出 Norharman,第 8 分钟时检测出 8 种杂环胺,相比 140 °C 油炸温度增加了 MeIQx;180 °C 油炸温度下第 0.5 分钟时检测出 4,8-DiMeIQx、Harman 和 Norharman 3 种杂环胺,第 8 分钟时检测出 9 种杂环胺,相比 140 °C 油炸温度增加了 MeIQx 和 PhIP;200 °C 油炸温度下第 0.5 分钟时检测出 4 种杂环胺,第 8 分钟时检测出 9 种。样品中各种杂环胺的质量分数总体上随着油炸温度和油炸时间的增加而显著增大( $P < 0.05$ ),如 200 °C 时 MeIQx 从第 0.5 分钟时的  $1.92 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  到第 8 分钟时的  $37.21 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,增加了 18 倍。同样,样品中杂环胺的总量随着油炸温度和油炸时间的升高而显著增加( $P < 0.05$ )。第 8 分钟时 140 °C 杂环胺总量为  $3.39 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,200 °C 杂环胺总量达  $115.11 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,增加了 33 倍。AαC 和 MeAαC 在 3 种油炸温度下均未检测出。

### 2.3 烘烤方式下杂环胺的变化

在 200 °C 下烘烤方式下各种杂环胺随时间变化见表 6。Harman 和 Norharman 较易生成,在第 1 分钟时即检出。随着烘烤时间的延长,生成的杂环胺种类也从最初的 2 种增加至第 15 分钟时的 6 种、第 30 分钟时的 9 种,与 200 °C 油炸方式下检出的种类相同。各种杂环胺的质量分数随着烘烤时间的增加显著增大( $P < 0.05$ ),如 IQ 在第 15 分钟时为  $2.22 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,到第 30 分钟时为  $11.63 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。AαC 和 MeAαC 未检出。

表2 140 °C油炸温度下杂环胺的变化( $\bar{X} \pm SD$ ,  $n=3$ )

Tab. 2 Variation of heterocyclic amines at oil temperature of 140 °C

时间/min time	$w$ (杂环胺)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ content of heterocyclic amine						
	IQ	MeIQ	4, 8-DiMeIQx	Trp-P-1	Trp-P-2	Harman	Norharman
0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
0.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.24 ± 0.10 <sup>a</sup>
1.75	ND	ND	ND	ND	ND	0.18 ± 0.12 <sup>b</sup>	0.25 ± 0.13 <sup>a</sup>
2.50	ND	ND	ND	ND	ND	0.14 ± 0.13 <sup>ab</sup>	ND
3.50	ND	ND	ND	ND	ND	0.22 ± 0.06 <sup>bc</sup>	0.34 ± 0.10 <sup>a</sup>
5.00	ND	0.13 ± 0.11 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	0.35 ± 0.13 <sup>cd</sup>	0.37 ± 0.12 <sup>a</sup>
6.50	ND	0.28 ± 0.09 <sup>b</sup>	ND	ND	ND	0.10 ± 0.11 <sup>ab</sup>	0.40 ± 0.17 <sup>a</sup>
8.00	0.15 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.05 <sup>a</sup>	1.47 ± 0.47 <sup>a</sup>	0.72 ± 0.22 <sup>a</sup>	0.45 ± 0.10 <sup>d</sup>	0.28 ± 0.09 <sup>a</sup>

注: 每列上标不同字母者差异显著( $P < 0.05$ ); 后表同此

Note: Values with different superscript letters within the same column are significantly different from one another ( $P < 0.05$ ). The same case in the following tables.

表3 160 °C油炸方式下杂环胺的变化

Tab. 3 Variation of heterocyclic amines at oil temperature of 160 °C

时间/min time	$w$ (杂环胺)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ content of heterocyclic amine							
	IQ	MeIQ	MeIQx	4, 8-DiMeIQx	Trp-P-1	Trp-P-2	Harman	Norharman
0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.33 ± 0.15 <sup>ab</sup>
0.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12 ± 0.11 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.15 <sup>a</sup>
1.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.59 ± 0.19 <sup>b</sup>	0.22 ± 0.21 <sup>ab</sup>
1.75	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.20 ± 0.12 <sup>a</sup>	0.28 ± 0.10 <sup>ab</sup>
2.50	ND	0.44 ± 0.14 <sup>b</sup>	ND	ND	ND	ND	0.30 ± 0.15 <sup>a</sup>	0.14 ± 0.08 <sup>a</sup>
3.50	ND	ND	ND	0.17 ± 0.12 <sup>a</sup>	ND	ND	0.31 ± 0.18 <sup>a</sup>	0.51 ± 0.25 <sup>b</sup>
5.00	ND	0.17 ± 0.03 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	ND	0.18 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.38 ± 0.06 <sup>ab</sup>
6.50	0.14 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.19 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.05 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	0.76 ± 0.24 <sup>b</sup>	0.44 ± 0.13 <sup>ab</sup>
8.00	0.27 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.71 ± 0.16 <sup>c</sup>	0.25 ± 0.11 <sup>b</sup>	0.14 ± 0.12 <sup>a</sup>	1.64 ± 0.29 <sup>a</sup>	0.77 ± 0.09 <sup>a</sup>	1.20 ± 0.21 <sup>c</sup>	0.32 ± 0.26 <sup>ab</sup>

表4 180 °C油炸方式下杂环胺的变化

Tab. 4 Variation of heterocyclic amines at oil temperature of 180 °C

时间/min time	$w$ (杂环胺)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ content of heterocyclic amine								
	IQ	MeIQ	MeIQx	4, 8-DiMeIQx	Trp-P-1	Trp-P-2	PhIP	Harman	Norharman
0.50	ND	ND	ND	0.73 ± 0.11 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	0.55 ± 0.23 <sup>a</sup>	0.93 ± 0.33 <sup>a</sup>
0.75	0.22 ± 0.06 <sup>a</sup>	1.25 ± 0.30 <sup>a</sup>	0.29 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.59 ± 0.09 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	1.08 ± 0.25 <sup>abc</sup>	0.94 ± 0.47 <sup>a</sup>
1.00	0.45 ± 0.08 <sup>a</sup>	3.78 ± 0.30 <sup>b</sup>	0.23 ± 0.20 <sup>a</sup>	0.68 ± 0.15 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	0.79 ± 0.26 <sup>ab</sup>	0.97 ± 0.18 <sup>a</sup>
1.75	3.18 ± 0.77 <sup>bc</sup>	7.08 ± 0.93 <sup>c</sup>	0.75 ± 0.24 <sup>a</sup>	0.47 ± 0.16 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	0.60 ± 0.19 <sup>a</sup>	1.82 ± 0.17 <sup>ab</sup>
2.50	2.38 ± 0.31 <sup>b</sup>	7.15 ± 1.03 <sup>c</sup>	2.70 ± 0.86 <sup>b</sup>	1.70 ± 0.51 <sup>ab</sup>	ND	ND	ND	1.24 ± 0.39 <sup>bcd</sup>	1.51 ± 0.26 <sup>a</sup>
3.50	2.27 ± 0.12 <sup>b</sup>	7.66 ± 1.42 <sup>c</sup>	2.91 ± 0.29 <sup>b</sup>	1.88 ± 0.50 <sup>ab</sup>	ND	ND	ND	1.52 ± 0.47 <sup>cd</sup>	1.55 ± 0.10 <sup>a</sup>
5.00	3.93 ± 0.65 <sup>cd</sup>	10.5 ± 1.11 <sup>d</sup>	4.11 ± 0.74 <sup>c</sup>	2.56 ± 0.45 <sup>b</sup>	ND	ND	ND	1.66 ± 0.23 <sup>d</sup>	1.62 ± 0.60 <sup>ba</sup>
6.50	4.19 ± 0.74 <sup>de</sup>	10.88 ± 0.16 <sup>d</sup>	6.57 ± 1.23 <sup>d</sup>	5.59 ± 0.68 <sup>c</sup>	0.73 ± 0.42 <sup>a</sup>	0.71 ± 0.23 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.06 <sup>a</sup>	1.71 ± 0.39 <sup>d</sup>	1.39 ± 0.54 <sup>a</sup>
8.00	4.95 ± 0.96 <sup>e</sup>	14.82 ± 1.13 <sup>e</sup>	7.97 ± 0.30 <sup>e</sup>	8.28 ± 2.01 <sup>d</sup>	0.92 ± 0.27 <sup>a</sup>	0.99 ± 0.21 <sup>b</sup>	ND	1.66 ± 0.24 <sup>d</sup>	2.45 ± 0.93 <sup>b</sup>

表5 200 °C油炸方式下杂环胺的变化

Tab. 5 Variation of heterocyclic amines at oil temperature of 200 °C

时间/min time	<i>w</i> (杂环胺)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ content of heterocyclic amine								
	IQ	MeIQ	MeIQx	4, 8-DiMeIQx	Trp-P-1	Trp-P-2	PhIP	Harman	Norharman
0.50	ND	0.64 ± 0.56 <sup>a</sup>	1.92 ± 1.31 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	ND	1.47 ± 0.49 <sup>ab</sup>	2.44 ± 1.06 <sup>a</sup>
0.75	1.17 ± 0.16 <sup>a</sup>	1.07 ± 0.73 <sup>a</sup>	3.67 ± 1.34 <sup>a</sup>	0.96 ± 0.76 <sup>a</sup>	ND	ND	ND	0.93 ± 0.86 <sup>a</sup>	2.10 ± 1.02 <sup>a</sup>
1.00	2.13 ± 1.02 <sup>a</sup>	1.27 ± 0.77 <sup>a</sup>	3.78 ± 0.66 <sup>a</sup>	1.08 ± 0.70 <sup>a</sup>	0.38 ± 0.35 <sup>a</sup>	ND	ND	0.71 ± 0.66 <sup>a</sup>	2.14 ± 0.90 <sup>a</sup>
1.75	2.88 ± 0.71 <sup>ab</sup>	2.39 ± 0.36 <sup>ab</sup>	12.45 ± 3.29 <sup>b</sup>	1.48 ± 0.52 <sup>a</sup>	0.45 ± 0.43 <sup>a</sup>	ND	ND	2.27 ± 1.36 <sup>ab</sup>	2.66 ± 1.37 <sup>a</sup>
2.50	3.93 ± 1.36 <sup>abc</sup>	4.02 ± 1.77 <sup>ab</sup>	10.23 ± 2.15 <sup>b</sup>	2.15 ± 1.06 <sup>ab</sup>	0.45 ± 0.13 <sup>a</sup>	0.46 ± 0.40 <sup>a</sup>	1.02 ± 0.87 <sup>a</sup>	2.43 ± 1.47 <sup>ab</sup>	1.80 ± 0.67 <sup>a</sup>
3.50	5.63 ± 1.00 <sup>bc</sup>	3.07 ± 1.13 <sup>ab</sup>	11.32 ± 1.99 <sup>b</sup>	3.03 ± 0.93 <sup>ab</sup>	0.89 ± 0.37 <sup>ab</sup>	2.20 ± 1.42 <sup>b</sup>	0.73 ± 0.90 <sup>a</sup>	2.62 ± 1.62 <sup>abc</sup>	2.66 ± 1.37 <sup>a</sup>
5.00	6.70 ± 1.56 <sup>c</sup>	6.70 ± 2.92 <sup>b</sup>	7.08 ± 1.64 <sup>ab</sup>	4.21 ± 1.96 <sup>b</sup>	1.18 ± 0.27 <sup>ab</sup>	2.40 ± 1.58 <sup>b</sup>	1.85 ± 0.91 <sup>ab</sup>	3.49 ± 0.35 <sup>bcd</sup>	3.78 ± 1.28 <sup>a</sup>
6.50	16.43 ± 1.11 <sup>d</sup>	16.43 ± 5.52 <sup>c</sup>	25.15 ± 7.06 <sup>c</sup>	11.98 ± 1.61 <sup>c</sup>	1.91 ± 1.13 <sup>b</sup>	2.80 ± 1.33 <sup>b</sup>	3.14 ± 1.16 <sup>bc</sup>	4.64 ± 1.46 <sup>cd</sup>	3.90 ± 2.01 <sup>a</sup>
8.00	21.66 ± 4.70 <sup>e</sup>	21.66 ± 4.81 <sup>d</sup>	37.21 ± 3.67 <sup>d</sup>	13.31 ± 1.68 <sup>c</sup>	3.60 ± 1.70 <sup>c</sup>	3.90 ± 1.75 <sup>b</sup>	4.82 ± 2.30 <sup>c</sup>	4.97 ± 1.06 <sup>d</sup>	4.02 ± 0.95 <sup>a</sup>

表6 200 °C烘烤方式下杂环胺的变化

Tab. 6 Variation of heterocyclic amines at baking temperature of 200 °C

时间/min time	<i>w</i> (杂环胺)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ content of heterocyclic amine								
	IQ	MeIQ	MeIQx	4, 8-DiMeIQx	Trp-P-1	Trp-P-2	PhIP	Harman	Norharman
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.40 ± 0.45 <sup>a</sup>	1.05 ± 0.15 <sup>a</sup>
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.57 ± 0.13 <sup>a</sup>	1.23 ± 0.70 <sup>a</sup>
10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.78 ± 0.46 <sup>a</sup>	1.62 ± 0.66 <sup>ab</sup>
15	2.22 ± 1.27 <sup>a</sup>	9.71 ± 0.50 <sup>a</sup>	ND	2.98 ± 0.84 <sup>a</sup>	ND	ND	1.38 ± 0.49 <sup>a</sup>	0.97 ± 0.36 <sup>ab</sup>	1.37 ± 0.73 <sup>a</sup>
20	7.78 ± 1.74 <sup>b</sup>	21.03 ± 3.04 <sup>b</sup>	6.24 ± 1.71 <sup>a</sup>	4.79 ± 1.58 <sup>a</sup>	ND	ND	2.61 ± 0.95 <sup>b</sup>	1.21 ± 0.61 <sup>ab</sup>	1.64 ± 0.29 <sup>ab</sup>
30	11.63 ± 3.29 <sup>c</sup>	31.86 ± 4.37 <sup>c</sup>	13.86 ± 2.77 <sup>b</sup>	9.70 ± 3.04 <sup>b</sup>	0.55 ± 0.52 <sup>a</sup>	0.27 ± 0.25 <sup>a</sup>	3.68 ± 0.56 <sup>c</sup>	1.79 ± 0.76 <sup>b</sup>	2.44 ± 0.51 <sup>b</sup>

## 2.4 水煮方式下杂环胺的变化

由于水煮方式下温度相对较低(约100 °C),在整个水煮过程中杂环胺形成的种类较少,同时杂环胺的生成速度和质量分数显著低于油炸和烘烤方式( $P < 0.05$ ),仅在第30分钟后有Harman和Norharman生成,到第60分钟时Harman和Norharman生成量分别为 $0.70 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.08 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其他种类的杂环胺未检出(表7)。

## 3 讨论

### 3.1 杂环胺的形成

试验选取了11种杂环胺作为研究对象,其中IQ、MeIQ、MeIQx、4,8-DiMeIQx和PhIP属于氨基咪唑氮杂芳烃类杂环胺,Ac、MeAc、Norharman、Harman、Trp-P-1和Trp-P-2属于氨基咪唑类杂环胺<sup>[2]</sup>。试验结果表明,200 °C烘烤和油炸方式在试验结束时氨基咪唑氮杂芳烃类杂环胺所占比例

表7 100 °C水煮方式下杂环胺的变化

Tab. 7 Variation of heterocyclic amines at boiling temperature of 100 °C

时间/min time	<i>w</i> (杂环胺)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ content of heterocyclic amine	
	Harman	Norharman
1	ND	ND
5	ND	ND
10	ND	ND
15	ND	ND
20	ND	ND
30	0.36 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.50 ± 0.13 <sup>a</sup>
60	0.70 ± 0.27 <sup>b</sup>	1.08 ± 0.65 <sup>b</sup>

显著高于氨基咪唑类。200 °C烘烤方式下第30分钟时氨基咪唑氮杂芳烃类杂环胺占93.3%,200 °C油炸方式下第8分钟时占85.7%,所占比例显著高于氨基咪唑类,这主要是由于在100~200 °C加工温度下鱼肉等肉制品中的肌酸、氨基酸和碳水化

食物等前体物较易通过美拉德反应等一系列复杂反应产生氨基咪唑氮杂芳烃类杂环胺<sup>[3,8]</sup>, 而氨基吡啶类形成机制比较复杂, 相关研究较少。有研究表明<sup>[13]</sup>氨基吡啶类杂环胺是在 300 °C 以上高温下由氨基酸、蛋白质直接热解产生, 试验结果显示 A $\alpha$ C、MeA $\alpha$ C 在 100 ~ 200 °C 条件下均未形成, 表明 A $\alpha$ C、MeA $\alpha$ C 需要更高的反应温度才能生成, 但试验结果同时显示 Harman 和 Norharman 均比其他杂环胺容易形成, 同时在烘烤和油炸方式下有 Trp-P-1 和 Trp-P-2 被检出, 这与 SKOG 等<sup>[14]</sup>研究结果类似, 其发现牛肉在 175 ~ 200 °C 多种加工方式均有 Harman 和 Norharman 生成。同时 DIEM 和 HERDERICH<sup>[15]</sup>发现在含有色氨酸和葡萄糖的反应模型中, 反应温度为 100 °C 时同样也有 Harman 和 Norharman 生成, 且与色氨酸的浓度相关; 但在 BORGEN 等<sup>[16]</sup>的研究中, 样品色氨酸的浓度与 Harman 或 Norharman 的生成无显著性相关, 这表明此类氨基吡啶类化合物的形成机制可能更加复杂, 并非简单地由氨基酸或蛋白质在 300 °C 以上加工温度下裂解而成。

### 3.2 加工方式对杂环胺生成的影响

加工方式对食品中杂环胺的种类、生成速度和质量分数有着显著的影响。由于水煮温度较低(约 100 °C), 肉样中的氨基酸、碳水化合物等前体物很难达到生成杂环胺所需的能量, 且水蒸气的存在会抑制杂环胺的生成<sup>[21]</sup>, 导致水煮过程中杂环胺生成缓慢、种类较少, 在第 30 分钟前未检测出任何杂环胺, 第 30 ~ 第 60 分钟仅有 Norharman 和 Harman 生成, 且质量分数较低, 第 60 分钟时总量仅为 1.78  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。200 °C 烘烤方式下, 杂环胺的生成速度要明显高于水煮方式( $P < 0.05$ ), 在第 30 分钟时总量为 75.78  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 检出 9 种杂环胺。200 °C 油炸方式下, 杂环胺的生成速度显著快于烘烤和水煮方式( $P < 0.05$ ), 在第 8 分钟时总量高达 115.11  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 检出 9 种杂环胺。这与 LIAO 等<sup>[8]</sup>、OZ 等<sup>[17]</sup>的研究结果相似, 其研究均表明当肉样直接与灼热的食用油接触, 导致样品中自由水快速蒸发, 并通过美拉德反应等一系列复杂反应, 加速杂环胺的形成。然而通过间接热传导方式(烘烤)或在较低温度并有水蒸气存在的烹调条件下(水煮), 杂环胺的形成量就相对较少。

### 3.3 加工温度和时间对杂环胺生成的影响

加工温度和时间是影响杂环胺生成的重要因

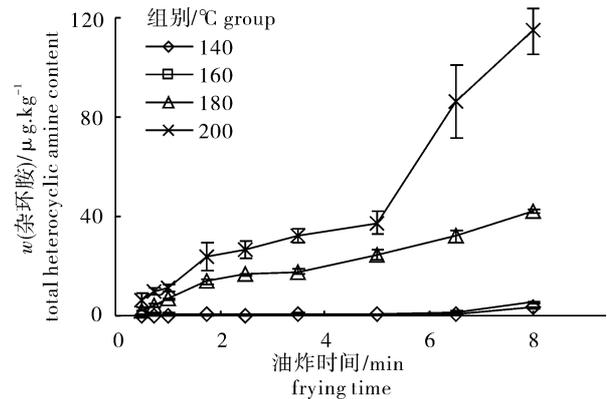


图2 不同油炸温度下杂环胺总量的变化

Fig 2 Heterocyclic amine content at different frying temperatures

素。从反应动力学上而言, 温度和时间是影响化学反应的重要因素, 高温加剧了反应, 而随着反应时间的延长, 产物则不断积累。该试验考察了 140 °C、160 °C、180 °C 和 200 °C 油炸温度对杂环胺生成的影响, 结果表明随着加工温度的升高杂环胺生成的种类从 140 °C 的 7 种增加到 200 °C 的 9 种, 增加了 MeIQ $\alpha$  和 PhIP。从图 2 可以看出, 随着温度的不断增加, 杂环胺的生成速度显著加快, 这与大部分模型体系中杂环胺形成规律一致<sup>[18-22]</sup>, 其研究均发现相同时间时样品中杂环胺质量分数随着温度的升高而增大, 相同温度时样品中杂环胺质量分数随着时间的延长而增加。AHN 和 GRÜN<sup>[21]</sup>计算了 IQ、MeIQ、MeIQ $\alpha$ 、408-DiMeIQ $\alpha$ 、PhIP、Harman、Norharman 和 A $\alpha$ C 8 种杂环胺的反应活化能, 其中 408-DiMeIQ $\alpha$  的活化能最高 (50.93  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), MeIQ $\alpha$  最低 (8.80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。活化能越高, 化学反应越难发生, 反应速率就越慢, 相反则化学反应越容易进行, 反应速率越快。但试验结果显示 PhIP 的生成明显弱于 408-DiMeIQ $\alpha$ , 而 Harman 和 Norharman 虽然质量分数较低, 却明显比 MeIQ $\alpha$  容易生成, 造成这一差异可能是由于试验模型之间存在差异, 以及草鱼肌肉中氨基酸、碳水化合物等成分与牛肉等红肉存在差异造成。ARVIDSSON 等<sup>[22]</sup>、AHN 和 GRÜN<sup>[21]</sup>均研究了牛肉中杂环胺的生成动力学, 但反应模型存在差异, 使得杂环胺的活化能数据存在差异, 根据计算 408-DiMeIQ $\alpha$  为 94.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , MeIQ $\alpha$  为 97.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 与 AHN 和 GRÜN<sup>[21]</sup>的活化能数据存在显著差异, 表明不同的反应体系中由于加工方式的不同、生物成分的差异、调料的添加等都可能影响杂环胺的生成速率

和反应活化能。

#### 4 结论

文章研究了水煮、烘烤和油炸3种加工方式以及在不同油炸温度下考察了草鱼鱼糜中杂环胺生成种类和质量分数的变化。结果表明,加工方式、温度和时间等对草鱼鱼糜中杂环胺的形成有着重要影响。油炸方式下杂环胺生成的种类最多,质量分数最高,烘烤方式次之,水煮方式最少。在不同的油炸温度下,温度越高和时间越长,则产生的杂环胺的种类越多,质量分数越高。由此可见,采用较低温度、间接加热的方式,同时缩短加工时间可以有效控制杂环胺的生成。虽然笔者研究简化了反应模型,但其结果仍可作为家庭日常烹调的参考,以及用于评价水产加工品的食用安全性。

#### 参考文献:

- [1] SUGIMURA T, NAGAO M, KAWACHI T, et al. Mutagens carcinogens in food, with special reference to highly mutagenic paralytic products in broiled food[M] // HIATT H H, WATON J D, WINSTEN J A. Origins of human cancer. New York: Cold Spring Harbor Laboratory, 1977: 1561-1577.
- [2] 姚瑶, 彭增起, 邵斌, 等. 加工肉制品中杂环胺的研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(23): 447-453.
- [3] ALAIN K, SYLVIE C, ELEONORE G, et al. Formation of heterocyclic amines in slices of *Longissimus thoracis* beef muscle subjected to jets of superheated steam[J]. Food Chem, 2010, 119(1): 19-26.
- [4] GIBIS M, WEISS J. Antioxidant capacity and inhibitory effect of grape seed and rosemary extract in marinades on the formation of heterocyclic amines in fried beef patties[J]. Food Chem, 2012, 134(2): 766-774.
- [5] HELMUSA D S, THOMPSON B C L, ZELENSKIYA S, et al. Red meat-derived heterocyclic amines increase risk of colon cancer: a population-based case-control study[J]. Nutr Cancer, 2013, 65(8): 1141-1150.
- [6] SINHA R, ROTHMAN N, BROWN E D, et al. Pan-fried meat containing high levels of heterocyclic aromatic amines but low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons induces cytochrome P4501A2 activity in humans[J]. Cancer Res, 1994, 54: 6165-6195.
- [7] AOYAMA T, GELBOIN H, GONZALEZ F. Mutagenic activation of 2-amino-3-methylimidazo [4,5-f] quinoline by complementary DNA-expressed human liver P450[J]. Cancer Res, 1990, 50: 2060-2063.
- [8] LIAO G Z, WANG G Y, XU X L, et al. Effect of cooking methods on the formation of heterocyclic aromatic amines in chicken and duck breast[J]. Meat Sci, 2010, 85(1): 149-154.
- [9] PUANGSOMBAT K, SMITH J S. Inhibition of heterocyclic amine formation in beef patties by ethanolic extracts of rosemary[J]. J Food Sci, 2010, 75(2): 40-47.
- [10] 徐琦, 杨洪生, 吴光红, 等. 超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定鱼类加工品中12种杂环胺类化合物[J]. 南方水产科学, 2012, 8(4): 7-15.
- [11] 邵兵, 彭增起, 杨洪生, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定传统禽肉制品中的9种杂环胺类化合物[J]. 色谱, 2011, 29(8): 755-761.
- [12] 万可慧, 邵斌, 姚瑶, 等. 加工肉制品中杂环胺的形成与控制[J]. 食品科技, 2012, 37(6): 168-172.
- [13] ALAEJOS M S, AYALA J H, GONZALEZ V, et al. Analytical methods applied to the determination of heterocyclic aromatic amines in foods[J]. J Chromatogr B, 2008, 862(1/2): 15-42.
- [14] SKOG K, SOLYAKOV A, JAGERSTAD M. Effects of heating conditions and additives on the formation of heterocyclic amines with reference to amino-carbolines in a meat juice model system[J]. Food Chem, 2000, 68(3): 299-308.
- [15] DIEM S, HERDERICH M. Reaction of tryptophan with carbohydrates: identification and quantitative determination of novel  $\beta$ -carbolinesalkaloids in food[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(5): 2486-2492.
- [16] BORGES E, SOLYAKOV A, SKOG K. Effects of precursor composition and water on the formation of heterocyclic amines in meat model systems[J]. Food Chem, 2001, 74(1): 11-19.
- [17] OZ F, KABAN G, KAYA M. Effects of cooking methods and levels on formation of heterocyclic aromatic amines in chicken and fish with Oasis extraction method[J]. J Food Sci Technol, 2010, 43(9): 1345-1350.
- [18] BALOGH Z, GRAY J I, GOMAA E A, et al. Formation and inhibition of heterocyclic aromatic amines in fried ground beef patties[J]. Food Chem Toxicol, 2000, 38(5): 395-401.
- [19] KNIZE M G, DOLBEARE F A, CARROLL K L, et al. Effect of cooking time and temperature on the heterocyclic amine content of fried beef patties[J]. Food Chem Toxicol, 1994, 32(7): 595-603.
- [20] SKOG K I, JOHANSSON M A, JAGERSTAD M I. Carcinogenic heterocyclic amines in model systems and cooked foods: a review on formation, occurrence and intake[J]. Food Chem Toxicol, 1998, 36(9/10): 879-896.
- [21] AHN J, GRÜN I U. Heterocyclic amines: 1. Kinetics of formation of polar and nonpolar heterocyclic amines as a function of time and temperature[J]. J Food Sci, 2005, 70(2): 173-179.
- [22] ARVIDSSON P, Van BOEKEL M A J S, SKOG K, et al. Kinetics of formation of polar heterocyclic amines in a meat model system[J]. J Food Sci, 1997, 62(5): 911-916.