

加工工艺及壳聚糖对鱿鱼中多环芳烃形成的影响

杨波¹, 朱严华¹, 黄菊^{1,2*}, 祝世超¹, 余新威^{2,3} (1. 浙江海洋大学食品与药学院, 浙江舟山 316022; 2. 浙江省海产品健康危害因素关键技术重点实验室, 浙江舟山 316022; 3. 浙江省舟山疾病预防控制中心, 浙江舟山 316022)

摘要 [目的]以秘鲁鱿鱼为研究对象,探究加工工艺及壳聚糖处理对鱿鱼加工过程中多环芳烃生成的影响。[方法]探究了不同时间(2、3、4、5 min)、温度(120、140、160、180 ℃)、食用油种类(棕榈油、花生油、菜籽油、大豆油)、烹饪方式(煎、烤、炸)、鱿鱼皮去除与否以及2 g/L壳聚糖和羧甲基壳聚糖溶液浸泡处理对鱿鱼中多环芳烃生成的影响。[结果]随着加工时间的延长和温度的升高,鱿鱼中多环芳烃总量及苯并[a]芘含量也逐渐增加;经不同的食用油加工鱿鱼后,多环芳烃的生成量从低到高依次为棕榈油、大豆油、菜籽油、花生油($P < 0.05$)。采取烤的方式所生成的多环芳烃总量最低,苯并[a]芘含量在煎的方式下最低;去除鱿鱼皮能够有效降低加工过程中多环芳烃的生成量($P < 0.05$);壳聚糖处理组的鱿鱼经2、3、4、5 min加工处理后,多环芳烃总量较CK显著降低($P < 0.05$),下降率分别为30.28%、28.17%、19.37%、5.77%;苯并[a]芘含量也显著下降($P < 0.05$),下降率分别为32.35%、41.03%、45.45%、69.52%;羧甲基壳聚糖处理组鱿鱼经2、3、4、5 min加工处理后,多环芳烃总量较CK有显著下降($P < 0.05$),下降率分别为20.68%、18.36%、20.86%、12.63%,苯并[a]芘含量也显著低于CK($P < 0.05$),下降率分别为2.94%、10.26%、15.91%、59.05%。[结论]加工时间、加工温度、食用油种类、烹饪方式以及鱿鱼皮对鱿鱼中多环芳烃的生成均有显著影响。加工前利用壳聚糖与羧甲基壳聚糖进行浸泡处理,可显著降低多环芳烃及苯并[a]芘的生成。

关键词 秘鲁鱿鱼;壳聚糖;羧甲基壳聚糖;多环芳烃

中图分类号 TS254 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2022)07-0157-08

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2022.07.038



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Effects of Processing Technology and Chitosan on PAHs Formation in Squid

YANG Bo¹, ZHU Yan-hua¹, HUANG Ju^{1,2} et al (1. School of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan, Zhejiang 316022; 2. Key Laboratory of Marine Health Hazard, Zhoushan, Zhejiang 316022)

Abstract [Objective] This experiment took Peruvian squid as the research object to explore the influence of processing technology and chitosan treatment on the formation of PAHs in the processing of squid. [Method] The experiment explores the effect of different time (2, 3, 4, 5 min), temperature (120, 140, 160, 180 ℃), cooking oil (palm oil, peanut oil, rapeseed oil, soybean oil), cooking way (fried, broiled, baked), squid skin to remove or not and the 2 g/L of chitosan and carboxymethyl chitosan solution immersion treatment on polycyclic aromatic hydrocarbons generated in the squid. [Result] The results showed that with the increase of the processing time and temperature, the total PAHs and B(a)p content in the squid also increased gradually; after processing squid with different edible oils, the PAHs yield was in order from low to high: palm oil < soybean oil < sunflower seed oil < peanut oil ($P < 0.05$). The effects of three cooking methods on PAHs production in squid were compared. Generated by using the way of baking of PAHs, the total content is the lowest, but generated by using the way of decoction of B(a)p content is the lowest; the effect of squid skin on PAHs generation in squid was investigated. The results showed that removal of squid skin could effectively reduce PAHs generation during processing ($P < 0.05$). After 2, 3, 4 and 5 minutes of processing, the total PAHs in the chitosan treated group were significantly reduced compared with those in the control group ($P < 0.05$), and the reduction rates were 30.28%, 28.17%, 19.37% and 5.77%, respectively. B(a)p content has decreased significantly ($P < 0.05$), the decline rate of 32.35%, 41.03%, 45.45% and 69.52% respectively; carboxymethyl chitosan treatment group of squid by 2, 3, 4, 5 min after processing, polycyclic aromatic hydrocarbons amount compared with control group decreased significantly ($P < 0.05$), decrease rate were 20.68%, 18.36%, 20.86%, 12.63%, B(a)p content was also significantly lower than control group ($P < 0.05$), decrease rate of 2.94%, 10.26%, 15.91% and 59.05% respectively. [Conclusion] In conclusion, processing time, processing temperature, edible oil type, cooking method and squid skin all have significant influence on the generation of PAHs in squid. In addition, using chitosan and carboxymethyl chitosan processing soaking treatment before processing, will significantly reduce the polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of B(a)p.

Key words Dosidicus gigas; Chitosan; Carboxymethylchitosan; PAHs

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)又称多环性芳香化合物或多环芳香族碳氢化合物^[1],是环境和食品中的污染物之一^[2-9],其中以苯并[a]芘为代表的16种多环芳烃具有致畸、致癌和致突变作用^[10-17]。食品中多环芳烃的污染问题越来越受到人们的关注,因此,以苯并[a]芘为代表性检测指标^[18],各国均有相应的限量标准,我国国标限定苯并[a]芘在熏、烤水产品中的残留量为5 μg/kg以下^[19]。相关研究表明,水产品中多环芳烃的积累由两大因素引起:一是原材料在生长、收获、晾晒以及贮

存过程中受到外源性多环芳烃的污染;二是加工过程原料中的脂肪、胆固醇、蛋白质和碳水化合物等有机物在高温条件下经裂解、环化和聚合反应形成的内源性多环芳烃^[20],且被认为是水产品中多环芳烃的主要来源。市售鱿鱼制品中煎烤鱿鱼因其独特的风味和口感而备受欢迎^[21],但鱿鱼富含游离氨基酸、蛋白质,在高温下更易产生多环芳烃,且煎烤鱿鱼大多是现场制作,配方和加工方式各异,不利于对其质量安全的监控和预防,尤其是多环芳烃类检测难度较大的物质更是长期、大量地隐匿在这类鱿鱼制品中,给消费者的健康带来危害。因此,如何有效地控制多环芳烃在鱿鱼加工过程的产生是降低其危害的主要途径。目前针对食品中内源性多环芳烃形成的控制研究主要集中在加工工艺方面。

基金项目 国家级大学生创新创业训练计划(14131062713);校级大学生创新创业训练计划项目(xj2018025);GK新苗人才计划(24127000107)。

作者简介 杨波(1996—),男,贵州遵义人,从事食品加工与贮藏研究。
*通信作者,副教授,博士,从事食品加工与安全研究。

收稿日期 2021-07-09;修回日期 2021-08-26

近年来,由于理化性质的优化和功能的开发,壳聚糖在食品保鲜、加工和储藏等过程中发挥着广泛且显著的作用。调查发现,基于抑菌、保水等特性,壳聚糖常被应用到生鲜食品的储藏与保鲜中,而将其应用于煎烤食品的研究鲜有报道。国外有学者发现,壳聚糖处理后的牛肉在煎烤过程中,能有效降低杂环胺的产生^[22]。笔者拟设计不同的加工时间、温度、食用油种类、加工方式以及不同处理方式对鲑鱼进行加工,揭示上述因素对多环芳烃生成的影响。此外,还采用壳聚糖和羧甲基壳聚糖溶液对鲑鱼进行加工前的浸泡处理,比较二者对鲑鱼加工过程中多环芳烃生成的影响,为降低鲑鱼加工过程中多环芳烃的形成提供适宜的工艺参数和

前处理方式,也为进一步揭示食品中内源性多环芳烃的形成机制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料 秘鲁鲑鱼(250±10) g,采购于浙江省舟山市新城华润万家超市;正己烷(色谱纯),上海安谱实验科技股份有限公司;二氯甲烷(色谱纯),上海安谱实验科技股份有限公司;硅胶(70-230目),美国Fluka公司;碱性氧化铝(0.05~0.15 mm),美国Fluka公司;PAHs混合标准液,上海安谱实验科技股份有限公司;16种取代多环芳烃同位素标准溶液,德国Dr. Ehrensorfer;无水硫酸钠,国药集团。16种多环芳烃信息见表1。

表1 16种多环芳烃及同位素信息

Table 1 The information for 16 PAHs and isotope

序号 No.	中文名称 Chinese name	英文名称 English name	同位素号 CAS	分子式 Formula
1	萘	Naphthalene	19-20-3	C ₁₀ H ₈
2	苊烯	Acenaphthylene	208-96-8	C ₁₂ H ₈
3	苊	Acenaphthene	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀
4	芴	Fluorene	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀
6	蒽	Anthracene	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀
8	芘	Pyrene	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀
9	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂
10	屈	Chrysene	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂
14	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂
15	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄
16	苯并[g,h,i]芘	Benzo[g,h,i]perylene	192-24-2	C ₂₂ H ₁₂

1.2 仪器与设备 气相色谱质谱联用(7000D),美国安捷伦科技有限公司;氮吹仪(NEVAP-24),济南正荣医疗器械有限公司;超声波清洗器(KQ5200DA),昆山市超声仪器有限公司;冷冻干燥机(FD-1D-50),北京博医康实验仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理。

1.3.1.1 鲑鱼前处理。将冷冻鲑鱼流水解冻后,去头、去鳍、去内脏,取厚度为2 mm部位分割为5 cm×5 cm鲑鱼片。

1.3.1.2 不同处理条件下鲑鱼样品的制备。以(160±2)℃下采用棕榈油煎制3 min为基础条件,设计不同煎制温度、煎制时间、煎制用油种类、去皮处理、烹饪方式对鲑鱼进行加工,具体方法如下:

(1)煎制时间:选取4组鲑鱼,每组3份,使用平底锅进行煎制加工,统一采用棕榈油。具体处理方式:平底锅锅底用棕榈油薄层覆盖,待加工容器温度上升至(160±2)℃,放入样品,加工时间分别为2、3、4、5 min(以生鲜为CK)。加工完成后用吸油纸吸除多余油脂,匀质化处理于-80℃冰箱保存待分析。

(2)煎制温度:选取4组鲑鱼,每组3份,使用平底锅进行煎制加工,统一采用棕榈油。具体处理方式:平底锅锅底用棕榈油薄层覆盖,待加工容器温度分别上升至120、140、160、180℃时,放入样品,加工时间均为3 min(以生鲜为CK)。加工完成后用吸油纸吸除多余油脂,匀质化处理于-80℃冰箱保存待分析。

(3)煎制用油种类:选取4组鲑鱼,每组3份,使用平底锅进行煎制加工。具体处理方式:平底锅锅底分别用棕榈油、大豆油、菜籽油、花生油薄层覆盖,待加工容器温度上升至(160±2)℃,放入样品,加工时间分别为3 min(以生鲜为CK)。加工完成后用吸油纸吸除多余油脂,匀质化处理于-80℃冰箱保存待分析。

(4)去皮处理:选取4组鲑鱼,每组3份,采取去皮处理,使用平底锅进行煎制加工,统一采用棕榈油。具体处理方式:平底锅锅底用棕榈油薄层覆盖,待加工容器温度上升至(160±2)℃,放入样品,加工时间分别为2、3、4、5 min(以未去皮为CK)。加工完成后用吸油纸吸除多余油脂,匀质化处理于-80℃冰箱保存待分析。

(5)烹饪方式:选取3组鲑鱼,每组3份,分别使用平底

锅、油锅、红外烤箱进行煎、炸、烤加工,统一采用棕榈油。具体处理方式:平底锅锅底用棕榈油薄层覆盖,油锅油量需浸没样品,烤箱加工前用油刷在样品表面均匀刷涂薄层棕榈油,待加工容器温度上升至(160±2)℃,放入样品,加工时间均为3 min(以生鲜为CK)。加工完成后用吸油纸吸除多余油脂,匀质化处理并于-80℃冰箱保存待分析。上述处理方式所得样品中多环芳烃总量均以加工后质量计算。

1.3.1.3 壳聚糖处理鱿鱼及煎制条件。选取壳聚糖与羧甲基壳聚糖分别配制成2%水溶液备用。选取8组鱿鱼,每组3份。随机选取4组使用壳聚糖溶液浸泡5 min,为壳聚糖试验组;另4组使用羧甲基壳聚糖浸泡5 min,为羧甲基壳聚糖试验组。待鱿鱼样品无明显处理液滴下后,加入适量棕榈油将平底锅锅底薄层覆盖,加热至(160±2)℃,然后将鱿鱼置于平底锅煎制,翻面防止变糊,4组样品的加工时间分别为2、3、4、5 min。加工完成后用吸油纸吸除多余油脂,匀质化处理并于-80℃冰箱保存待分析。上述处理方式所得样品中多环芳烃总量均以加工后质量计算。

1.3.2 多环芳烃的测定。

1.3.2.1 样品提取净化。提取:采用超声提取,称取5.00 g(精确至0.00 g)样品,加入多环芳烃氘代内标,冷冻干燥后加入25 mL正己烷,涡旋混匀后30℃超声20 min,4℃下8 000 r/min离心10 min,吸取上层清液,下层加入25 mL正己烷复提1次,合并2次上清液待净化;净化:采用碱性氧化铝/硅胶色谱法进行净化分离。转换溶剂后用正己烷定容至1.0 mL后过膜待检测。

1.3.2.2 色谱质谱条件。色谱条件:VF-5ms色谱柱(30.00 mm×0.25 mm×0.25 μm);60℃保持1 min,以10℃/min升至210℃,再以1.5℃/min升至260℃,然后以3℃/min升至290℃;载气(He)流速1.0 mL/min,进样量0.2 μL。质谱条件:电子轰击离子源;电子能量70 eV;传输线温度280℃;离子阱温度200℃;电子倍增管电压1 650 kV;质量扫描范围 m/z 为40~290。全扫描(Scan)模式定性,选择离子监测(SIM)模式定量。16种多环芳烃及其氘代物SIM离子及保留时间见表2^[23]。

表2 16种多环芳烃及其氘代物保留时间、SIM离子及物理化学性质

Table 2 Retention time SIM ion and physicochemical properties of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons and their deuterium substitutes

化合物名称 Compound name	保留时间 Retention time t_R //min	定性离子 Qualitative ion (m/z)	定量离子 Quantitative ion (m/z)	沸点 Boiling point ℃
萘 Naphthalene	4.30	126.9/101.9	127.9	209.8
萘-d8 Naphthalene-d8	4.27	134.0/108.1	136.1	
茚烯 Acenaphthylene	7.21	149.9/125.9	151.9	290.0
茚烯-d8 Acenaphthylene-d8	7.17	157.8/155.9	160.0	
茚 Acenaphthene	7.49	152.9/126.9	153.9	252.0
茚-d10 Acenaphthene-d10	7.41	162.1/160.1	164.1/162.1	
芴 Fluorene	8.71	165.9/164.9	166.9/165.9	276.0
芴-d10 Fluorene-d10	8.62	173.9/169.9	176.0/173.9	
菲 Phenanthrene	12.18	183.9/160.2	188.0	326.0
菲-d10 Phenanthrene-d10	12.10	175.9/151.9	177.9	
蒽 Anthracene	12.30	183.9/160.2	188.0	326.0
蒽-d10 Anthracene-d10	12.22	175.9/151.9	177.9	
荧蒽 Fluoranthene	16.41	152.0/150.0/199.9	201.9	369.0
荧蒽-d10 Fluoranthene-d10	16.35	180.0/106.0/207.8	212.9/212.0/211.9	
芘 Pyrene	17.22	150.0/199.9	201.9	369.0
芘-d10 Pyrene-d10	17.16	180.0/106.0/207.8	212.9/212.0/211.9	
苯并[a]蒽 Benz[a]anthracene	20.53	225.9/101.0	227.9/113.9	400.0
苯并[a]蒽-d12 Benz[a]anthracene-d12	20.46	236.2/116.1	240.2/118.1	
屈 Chrysene	20.74	225.9/101.0	227.9/113.9	400.0
屈-d12 Chrysene-d12	20.66	236.2/116.1	240.2/118.1	
苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	23.79	126.0/250.0/252.0	252.0	461.0
苯并[b]荧蒽-d12 Benzo[b]fluoranthene-d12	23.70	260.0/117.9	264.0/131.9	
苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene	23.88	249.9/113.1	251.9/126.1	430.0
苯并[k]荧蒽-d12 Benzo[k]fluoranthene-d12	23.80	260.0/117.9	264.0/131.9	
苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	25.14	249.9/113.1	127.9	461.0
苯并[a]芘-d12 Benzo[a]pyrene-d12	25.05	260.0/117.9	136.1	
茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	28.10	274.0/137.0/136.0	151.9	498.0
茚并[1,2,3-cd]芘-d12 Indeno(1,2,3-c,d)pyrene-d12	28.06	284.0/225.0/147.0	160.0	
二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h]anthracene	28.16	124.1/276.1	153.9	487.0
二苯并[a,h]蒽-d14 Dibenz[a,h]anthracene-d14	28.07	288.0/207.0	164.1/162.1	
苯并[g,h,i]芘 Benzo[g,h,i]perylene	28.86	274.0/137.0/136.0	166.9/165.9	467.0
苯并[g,h,i]芘-d12 Benzo[g,h,i]perylene-d12	28.78	284.0/225.0/147.0	176.0/173.9	

1.4 数据分析 试验数据均采用 Origin、Spss 软件作图并进行方差分析, $P < 0.05$ 为差异显著。

2 结果与分析

2.1 煎制时间对鱿鱼加工过程中多环芳烃生成的影响 该研究将鱿鱼样品在 $(160 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下分别煎制 2、3、4、5 min, 然后检测样品多环芳烃总量以及 16 种常见多环芳烃化合物的含量, 结果见表 3。由表 3 可知, 经过 2、3、4、5 min 的加工处理, 鱿鱼中多环芳烃总量较 CK 有显著增加, 分别是 31.57、33.44、35.62、40.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 增长率分别为 62.23%、71.84%、83.04%、109.15%; 苯并[a]芘含量分别是 0.34、0.39、0.44、1.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 增长率分别为 3.03%、18.18%、33.33%、218.18%, 且均未超过国家限定标准(5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。此外, 随着煎制时间的延长, 萘、荧蒹、苯并[b]荧蒹、苯并[a]芘含量呈现上升趋势; 苊烯、苊、芴、菲、蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、

苯并[k]荧蒹的含量则呈现不规则波动; 二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]蒽、苯并[g,h,i]芘均未检出。鱿鱼在加工过程由外至内温度逐渐升高, 随着样品水分的减少升温速率也随之提高, 因此, 加工时间越长, 内部温度越高, 蛋白质、脂肪等物质裂解、环化、聚合成多环芳烃的程度也加深, 进而导致多环芳烃总量的增加, 且与加工时间呈正相关, 相关研究也有类似报道^[20], 并且发现一旦在加工过程中发生焦糊现象, 多环芳烃生成量将成倍增加。此外, 在该试验中发现不是所有的多环芳烃化合物含量都是随着加热时间的延长而增加, 而是呈现波动, 分析其原因可能有两方面: 一是部分分子量较小且环数较少的多环芳烃(如萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽等)易挥发^[20]; 二是部分高环多环芳烃(如二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]蒽、苯并[g,h,i]芘等)受高温影响, 分解或者转化成其他物质^[24]。

表 3 鱿鱼经不同时间煎制后多环芳烃含量
Table 3 PAHs of squid after frying and baking in different time

加工时间 Processing time min	萘 Naphthalene	苊烯 Acenaph- thylene	苊 Acenaphthene	芴 Fluorene	菲 Phenanthrene	蒽 Anthracene	荧蒹 Fluoranthene	芘 Pyrene	苯并[a]蒽 Benz[a] anthracene
0(CK)	5.42±0.01 e	0.18±0.01 c	ND	ND	1.34±0.02 e	1.73±0.01 a	0.88±0.01 d	7.59±0.01 a	ND
2	11.68±0.02 d	0.74±0.05 a	1.08±0.03 a	3.03±0.02 b	9.42±0.01 d	0.41±0.03 c	1.72±0.03 c	1.35±0.05 c	0.19±0.04 a
3	12.50±0.03 c	0.28±0.01 b	0.59±0.03 b	3.21±0.03 a	10.80±0.03 a	0.46±0.01 c	1.87±0.01 b	1.14±0.02 d	0.19±0.04 a
4	15.80±0.01 b	0.32±0.03 b	0.60±0.03 b	3.02±0.01 b	9.81±0.03 c	0.44±0.03 c	1.87±0.03 b	1.32±0.03 c	0.18±0.04 a
5	17.80±0.02 a	0.83±0.02 a	0.63±0.01 b	3.19±0.04 a	10.60±0.03 b	0.51±0.02 b	2.21±0.03 a	1.73±0.01 b	0.23±0.04 a

加工时间 Processing time min	屈 Chrysene	苯并[b]荧蒹 Benzo[b] fluoranthene	苯并[k]荧蒹 Benzo[k] fluoranthene	二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h] anthracene	茚并 [1,2,3-cd]蒽 Indeno(1,2,3- c,d)pyrene	苯并[g,h,i]芘 Benzo[g,h,i] perylene	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	多环芳烃 总量 Total PAHs
0(CK)	ND	ND	ND	1.68±0.01	0.31±0.02	ND	0.33±0.01 bc	19.46±0.02 e
2	1.18±0.03 c	0.18±0.03 a	0.25±0.01 a	ND	ND	ND	0.34±0.03 b	31.57±0.25 d
3	1.55±0.02 a	0.18±0.02 a	0.29±0.03 a	ND	ND	ND	0.39±0.04 b	33.44±0.30 c
4	1.37±0.03 b	0.19±0.01 a	0.26±0.02 a	ND	ND	ND	0.44±0.01 b	35.62±0.14 b
5	1.40±0.02 b	0.23±0.04 a	0.29±0.01 a	ND	ND	ND	1.05±0.02 a	40.70±0.27 a

注: ND 表示未检出; 同列不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)

Note: ND stands for not detected; different lowercase letters in the same column indicate significant differences between treatments ($P < 0.05$)

2.2 煎制温度对鱿鱼加工过程中多环芳烃生成的影响 该试验将鱿鱼样品在 120、140、160、180 $^\circ\text{C}$ 条件下分别煎制 3 min, 然后检测样品多环芳烃总量以及 16 种常见多环芳烃化合物的含量, 结果见表 4。由表 4 可知, 经过 120、140、160、180 $^\circ\text{C}$ 的煎制, 鱿鱼中多环芳烃总量较 CK 有显著增加, 分别是 27.55、30.79、33.44、47.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 增长率分别为 41.57%、58.22%、71.84%、141.78%; 苯并[a]芘含量分别是 0.34、0.35、0.39、0.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 增长率分别为 3.03%、6.06%、18.18%、42.42%, 且均未超过国家限定标准(5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。这是由于随着煎制温度的上升, 鱿鱼中蛋白质、脂肪等不断发生热裂解、环化与聚合生成多环芳烃反应更加剧烈。随着煎制温度的上升, 萘、芴、菲、蒽、荧蒹、苯并[a]芘、苊烯含量呈现上升趋势, 苊、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹呈现波动, 二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]蒽、苯并[g,h,i]芘均未检出。Racovita 等^[25]研究发现, 加工温度可影响烟熏猪肉制品中多环芳烃的生成, 即一定加工时间范围内多环芳烃的生成量随着加工温度的升高而增加, 这与该研究所

得结果一致。在肉制品加工过程中脂肪酸裂解环化并聚合形成多环芳烃时需要较高能量, 故温度是多环芳烃形成的重要条件, 这也进一步验证了加热时间越长多环芳烃形成量越多的结论。

2.3 4 种植物油对鱿鱼加工过程中多环芳烃生成的影响 该试验将鱿鱼样品在 $(160 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下使用棕榈油、大豆油、菜籽油、花生油分别煎 3 min, 然后检测样品多环芳烃总量及 16 种常见多环芳烃化合物含量, 结果见表 5。由表 5 可知, 经过棕榈油、大豆油、菜籽油、花生油的煎制, 鱿鱼中多环芳烃总量分别是 33.44、44.99、48.43、50.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 较 CK 有显著增加, 增长率分别为 71.84%、131.19%、148.87%、158.48%; 苯并[g,h,i]芘含量分别是 0.39、0.38、0.48、0.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 增长率分别为 18.18%、15.15%、45.45%、27.27%, 均未超过国家限定标准(5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。由此可见, 经花生油煎制的样品中多环芳烃总量最高, 经菜籽油、大豆油煎制的样品中多环芳烃总量依次降低, 而棕榈油煎制的样品中多环芳烃总量最低。引起这一差异的原因可能是花生油、大

豆油、菜籽油含有不饱和脂肪酸,如亚麻酸和亚油酸,尤其是亚麻酸化学结构中含有 3 个双键(18:3)在氧气和高温条件下极不稳定,而棕榈油中饱和脂肪酸含量较高,高温下更稳

定,不易生成极性物质^[26-27]。金华丽等^[28]研究发现,选用专用煎炸油脂(不饱和脂肪酸含量低、不易氧化)等措施能有效降低煎炸过程中有害物质的生成。

表 4 鱿鱼经不同温度煎制后多环芳烃含量
Table 4 PAHs of squid after frying and baking in different tempertaure

煎制温度 Fry temperature °C	萘 Naphthalene	苊烯 Acenaph- thylene	苊 Acenaphthene	芴 Fluorene	菲 Phenanthrene	蒽 Anthracene	荧蒽 Fluoranthene	芘 Pyrene	苯并[a]蒽 Benz[a] anthracene
CK	5.42±0.01 e	0.18±0.01 d	ND	ND	1.34±0.02 e	1.73±0.01 a	0.88±0.01 e	7.59±0.01 a	ND
120	9.57±0.02 d	0.22±0.03 bc	0.57±0.02 c	2.72±0.01 c	8.26±0.03 d	0.28±0.03 d	1.55±0.04 d	1.54±0.05 c	0.23±0.01 a
140	10.81±0.01 c	0.26±0.03 b	0.77±0.01 b	3.20±0.02 b	9.33±0.05 c	0.30±0.02 d	1.68±0.02 c	1.44±0.03 d	0.18±0.03 a
160	12.50±0.03 b	0.28±0.01 b	0.59±0.03 c	3.21±0.03 b	10.80±0.03 b	0.46±0.01 c	1.87±0.01 b	1.14±0.02 e	0.19±0.04 a
180	18.32±0.01 a	1.27±0.02 a	0.91±0.03 a	4.15±0.05 a	13.75±0.02 a	0.62±0.05 b	2.38±0.02 a	2.00±0.02 b	0.23±0.04 a

煎制温度 Fry temperature °C	屈 Chrysene	苯并[b]荧蒽 Benzo[b] fluoranthene	苯并[k]荧蒽 Benzo[k] fluoranthene	二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h] anthracene	茚并 [1,2,3-cd]蒽 Indeno(1,2,3- c,d)pyrene	苯并[g,h,i]芘 Benzo[g,h,i] perylene	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	多环芳烃 总量 Total PAHs
CK	ND	ND	ND	1.68±0.01	0.31±0.02	ND	0.33±0.01 bc	19.46±0.02 e
120	1.75±0.03 c	0.23±0.03 b	0.28±0.02 b	ND	ND	ND	0.34±0.02 bc	27.55±0.11 d
140	2.02±0.02 b	0.20±0.00 b	0.26±0.02 b	ND	ND	ND	0.35±0.03 b	30.79±0.05 c
160	1.55±0.02 d	0.18±0.02 bc	0.29±0.03 b	ND	ND	ND	0.39±0.04 b	33.44±0.30 b
180	2.26±0.03 a	0.31±0.01 a	0.37±0.03 a	ND	ND	ND	0.47±0.03 a	47.05±0.13 a

注:ND 表示未检出;同列不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)

Note:ND stands for not detected;different lowercase letters in the same column indicates significant differences between treatments($P<0.05$)

表 5 鱿鱼经不同种类油煎制后多环芳烃含量
Table 5 PAHs content of squid after frying in different kinds of oil

油种类 Oil type	萘 Naphthalene	苊烯 Acenaph- thylene	苊 Acenaphthene	芴 Fluorene	菲 Phenanthrene	蒽 Anthracene	荧蒽 Fluoranthene	芘 Pyrene	苯并[a]蒽 Benz[a] anthracene
CK	5.42±0.01 e	0.18±0.01 d	ND	ND	1.34±0.02 e	1.73±0.01 a	0.88±0.01 e	7.59±0.01 a	ND
棕榈油 Palm oil	12.50±0.03 d	0.28±0.01 c	0.59±0.03 c	3.21±0.03 d	10.80±0.03 d	0.46±0.01 c	1.87±0.01 d	1.14±0.02 d	0.19±0.04 ab
大豆油 Soybean oil	21.03±0.02 b	0.35±0.02 b	0.74±0.03 b	3.86±0.02 c	12.20±0.02 c	0.51±0.05 c	2.20±0.02 c	1.59±0.03 c	0.19±0.03 ab
菜籽油 Rapeseed oil	22.02±0.03 a	0.38±0.05 b	0.75±0.03 b	4.28±0.01 b	12.95±0.02 b	0.47±0.03 c	2.31±0.02 b	1.88±0.03 b	0.23±0.02 a
花生油 Peanut oil	20.97±0.02 c	0.77±0.03 a	0.99±0.05 a	4.82±0.02 a	14.24±0.00 a	0.96±0.02 b	2.52±0.03 a	1.64±0.04 c	0.28±0.02 a

油种类 Oil type	屈 Chrysene	苯并[b]荧蒽 Benzo[b] fluoranthene	苯并[k]荧蒽 Benzo[k] fluoranthene	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h] anthracene	茚并 [1,2,3-cd]蒽 Indeno(1,2,3- c,d)pyrene	苯并[g,h,i]芘 Benzo[g,h,i] perylene	多环芳烃 总量 Total PAHs
CK	ND	ND	ND	1.68±0.01	0.31±0.02	ND	0.33±0.01 c	19.46±0.02 e
棕榈油 Palm oil	1.55±0.02 b	0.18±0.02 b	0.29±0.03 ab	ND	ND	ND	0.39±0.04 b	33.44±0.30 d
大豆油 Soybean oil	1.43±0.02 c	0.22±0.01 b	0.29±0.03 ab	ND	ND	ND	0.38±0.03 b	44.99±0.10 c
菜籽油 Rapeseed oil	2.10±0.02 a	0.27±0.04 a	0.31±0.02 a	ND	ND	ND	0.48±0.02 a	48.43±0.10 b
花生油 Peanut oil	2.07±0.02 a	0.29±0.03 a	0.34±0.03 a	ND	ND	ND	0.42±0.03 b	50.30±0.04 a

注:ND 表示未检出;同列不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)

Note:ND stands for not detected;different lowercase letters in the same column indicates significant differences between treatments($P<0.05$)

2.4 烹饪方式对鱿鱼加工过程中多环芳烃生成的影响 为探究烹饪方式对鱿鱼中多环芳烃形成的影响,将鱿鱼样品在(160±2) °C 条件下使用棕榈油分别进行煎、烤、炸,然后检测样品多环芳烃总量以及 16 种常见多环芳烃化合物的含量。由表 6 可知,经过煎、烤、炸,鱿鱼中多环芳烃总量较 CK 有显著增加,分别是 33.44、30.19、35.84 μg/kg,增长率分别为 71.84%、55.14%、84.17%;苯并[a]芘含量分别是 0.39、0.40、0.47 μg/kg,增长率分别为 18.18%、21.21%、42.42%,且均未超过国家限定标准(5μg/kg)。煎制鱿鱼多环芳烃总量高于烤制鱿鱼,低于炸制鱿鱼。这可能由于在相同温度

下,煎制鱿鱼制作过程中与油接触面较小,但是不停地翻面促进了表面与空气接触,发生氧化等反应,生成了更多的极性物质,进而转化生成多环芳烃。烤制采用的工具是红外烤箱,可能因为水分的蒸发,影响了烤箱的温度,减缓了鱿鱼内部的升温,而温度是多环芳烃生成的一个重要因素,从而降低了多环芳烃的生成。炸制鱿鱼多环芳烃总量与苯并[a]芘含量均为最高,原因可能是炸制过程中鱿鱼完全浸没在油中,从而减少了多环芳烃的挥发,同时温度传导彻底,促进了多环芳烃转化生成。

表6 鱿鱼经不同烹饪方式处理后多环芳烃含量

Table 6 Content of polycyclic aromatic hydrocarbons in squid treated by different cooking methods

μg/kg

处理 Treatments	萘 Naphthalene	萘烯 Acenaphthylene	萘 Acenaphthene	芴 Fluorene	菲 Phenanthrene	蒽 Anthracene	荧蒽 Fluoranthene	芘 Pyrene	苯并[a]蒽 Benz[a]anthracene
CK	5.42±0.01 e	0.18±0.01 b	ND	ND	1.34±0.02 e	1.73±0.01 a	0.88±0.01 e	7.59±0.01 a	ND
煎 Fried	12.48±0.02 d	0.29±0.01 c	0.55±0.02 a	3.22±0.02 b	10.88±0.03 b	0.46±0.02 b	1.85±0.03 c	1.11±0.05 c	0.19±0.03 a
烤 Baked	11.79±0.01 c	0.20±0.02 b	0.55±0.02 a	2.63±0.03 d	8.84±0.03 d	0.32±0.03 e	1.80±0.01 d	1.56±0.02 d	0.15±0.03 b
炸 Boiled	12.79±0.03 b	0.41±0.02 d	0.80±0.02 c	3.85±0.02 c	11.20±0.05 c	0.51±0.03 d	1.90±0.01 b	1.58±0.03 d	0.20±0.03 a

处理 Treatments	屈 Chrysene	苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene	二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h]anthracene	茚并 [1,2,3-cd]蒽 Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	苯并[g,h,i]花 Benzo[g,h,i]perylene	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	多环芳烃 总量 Total PAHs
CK	ND	ND	ND	1.68±0.01	0.31±0.02	ND	0.33±0.01 a	19.46±0.02 e
煎 Fried	1.53±0.04 b	0.20±0.03 b	0.29±0.02 a	ND	ND	ND	0.39±0.01 c	33.44±0.08 d
烤 Baked	1.40±0.02 a	0.23±0.03 a	0.32±0.03 b	ND	ND	ND	0.40±0.02 c	30.19±0.04 c
炸 Boiled	1.58±0.03 c	0.23±0.02 a	0.32±0.03 b	ND	ND	ND	0.47±0.02 b	35.84±0.06 b

注:ND表示未检出;同列不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)Note:ND stands for not detected;different lowercase letters in the same column indicate significant differences between treatments($P<0.05$)

2.5 鱿鱼皮对鱿鱼加工过程中多环芳烃生成的影响 为探究鱿鱼皮对鱿鱼加工过程中多环芳烃生成的影响,该研究将鱿鱼样品去皮后在(160±2)℃条件下分别煎制2、3、4、5 min,然后检测样品多环芳烃总量以及16种常见多环芳烃化合物的含量,结果见表7。由表7可知,经过2、3、4、5 min的加工,鱿鱼中多环芳烃总量较CK有显著增加($P<0.05$),分别是31.18、31.43、34.74、39.59 μg/kg,增长率分别为60.23%、61.51%、78.52%、103.44%;苯并[a]芘含量分别是0.34、0.36、0.39、0.45 μg/kg,增长率分别为3.03%、9.09%、18.18%、36.36%,且均未超过国家限定标准(5 μg/kg)。此外,随着加工时间的延长,萘、萘烯、苯并[a]芘含量呈现上升

趋势;萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽的含量则呈现不规则波动;二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]蒽、苯并[g,h,i]花萘在样品中均未检出。鱿鱼皮对鱿鱼加工过程中产生的影响推测有内外两个原因,内因:鱿鱼皮中含有少量脂肪,多环芳烃是脂溶性污染物,在鱿鱼皮中存在少量本底物质,且在加工过程中产生的多环芳烃亦可被鱿鱼皮中的脂肪所吸收;外因:鱿鱼皮中含有的游离氨基酸、脂肪酸等有机物^[29],在高温环境下,更易发生热裂解反应,再经过环化和聚合反应产生了多环芳烃^[20]。在内外因的综合影响下,鱿鱼皮对鱿鱼加工过程中多环芳烃的生成产生了影响。

表7 鱿鱼经去皮处理后多环芳烃含量

Table 7 PAHs content of squid after peeling

μg/kg

加工时间 Processing time min	萘 Naphthalene	萘烯 Acenaphthylene	萘 Acenaphthene	芴 Fluorene	菲 Phenanthrene	蒽 Anthracene	荧蒽 Fluoranthene	芘 Pyrene	苯并[a]蒽 Benz[a]anthracene
0(CK)	5.42±0.01 e	0.18±0.01 c	ND	ND	1.34±0.02 e	1.73±0.01 a	0.88±0.01 e	7.59±0.01 a	ND
2	7.88±0.02 d	0.29±0.01 b	0.88±0.02 a	3.46±0.02 b	11.48±0.03 b	0.57±0.02 b	2.10±0.03 c	1.52±0.05 c	0.19±0.03 a
3	11.70±0.01 c	0.30±0.02 b	0.64±0.02 c	2.72±0.03 d	9.34±0.03 d	0.22±0.03 e	2.05±0.01 d	1.36±0.02 d	0.14±0.03 b
4	14.03±0.03 b	0.31±0.02 b	0.65±0.02 c	3.00±0.02 c	9.89±0.05 c	0.29±0.03 d	2.15±0.01 b	1.21±0.03 e	0.20±0.03 a
5	14.63±0.03 a	0.36±0.03 a	0.72±0.03 b	3.82±0.03 a	12.96±0.02 a	0.37±0.03 c	2.26±0.03 a	1.78±0.02 b	0.18±0.03 a

加工时间 Processing time min	屈 Chrysene	苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene	二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h]anthracene	茚并 [1,2,3-cd]蒽 Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	苯并[g,h,i]花 Benzo[g,h,i]perylene	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	多环芳烃 总量 Total PAHs
0(CK)	ND	ND	ND	1.68±0.01	0.31±0.02	ND	0.33±0.01 c	19.46±0.02 e
2	1.98±0.04 b	0.23±0.03 a	0.24±0.02 ab	ND	ND	ND	0.34±0.01 c	31.18±0.08 d
3	2.17±0.02 a	0.20±0.03 a	0.24±0.03 ab	ND	ND	ND	0.36±0.02 c	31.43±0.04 c
4	2.12±0.03 a	0.22±0.02 a	0.29±0.03 a	ND	ND	ND	0.39±0.02 b	34.74±0.06 b
5	1.57±0.04 c	0.21±0.01 a	0.27±0.02 a	ND	ND	ND	0.45±0.03 a	39.59±0.05 a

注:ND表示未检出;同列不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)Note:ND stands for not detected;different lowercase letters in the same column indicate significant differences between treatments($P<0.05$)

2.6 壳聚糖对鱿鱼加工过程中多环芳烃生成的影响 该试验将鱿鱼使用2%壳聚糖溶液与2%羧甲基壳聚糖溶液浸泡5 min后,再在(160±2)℃条件下使用棕榈油煎制3 min,然后检测样品多环芳烃总量以及16种常见多环芳烃化合物的

含量,结果见表8。由表8可知,随着加工时间的延长,壳聚糖处理组鱿鱼样品中萘、萘烯、萘、屈、苯并[a]芘含量均有所增加,芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽含量呈现波动趋势;随着加工时间的延长,羧甲基壳

聚糖处理组(C组)鱿鱼样品中萘、芴、菲、荧蒹、苯并[a]芘含量均有所增加,萘烯、芴、蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹含量呈现波动趋势,二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]蒽、苯并[g,h,i]芘均未检出。壳聚糖处理组鱿鱼经2、3、4、5 min加工后,多环芳烃总量分别是22.01、24.02、28.72、38.35 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与CK相比,同比下降30.28%、28.17%、19.37%、5.77%,且差异显著($P<0.05$);苯并[a]芘含量分别是0.23、0.23、0.24、0.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与CK相比,同比下降32.35%、41.03%、45.45%、69.52%。羧甲基壳聚糖处理组鱿鱼经2、3、4、5 min加工后,多环芳烃总量分别是25.04、27.30、28.19、35.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与CK相比,同比下降20.68%、18.36%、20.86%、12.63%,且差异显著($P<0.05$);苯并[a]芘含量分别是0.33、0.35、0.37、0.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与CK相比,同比下降2.94%、10.26%、15.91%、59.05%。

壳聚糖与羧甲基壳聚糖均能有效抑制鱿鱼煎制过程中多环芳烃的生成,尤其是苯并[a]芘的形成,且壳聚糖处理效果优于羧甲基壳聚糖处理效果。随着加工时间的延长,壳聚糖对多环芳烃生成抑制效果逐步降低,但对苯并[a]芘的抑

制效果随着时间的延长而增大。壳聚糖由生物甲壳素制成,微溶于水,较稳定,有研究学者用壳聚糖处理果蔬,在表面成膜后,能够有效延长果蔬货架期^[30-31]。初步推测,壳聚糖在鱿鱼表面形成保护膜,形成了仿生“鱿鱼皮”,在加工过程中,有效阻止了瞬时高温,从而减少了多环芳烃的生成。壳聚糖较为稳定,在前期能够有效控制鱿鱼煎制过程中多环芳烃的生成,在加工4、5 min时,可能持续高温破坏了形成的膜,导致鱿鱼内部高温,抑制多环芳烃生成效果降低,但是随着时间的延长,苯并[a]芘抑制效果并未降低,其中原因可能有两个方面:一是在前期壳聚糖形成了仿生鱿鱼皮,抑制了多环芳烃的生成,从而抑制了苯并[a]芘的生成;二是壳聚糖可以吸附苯并[a]芘,在后期,膜被高温破坏,壳聚糖膜脱落,吸附在表面的苯并[a]芘因膜的脱落而掉落。随着加工时间的延长,羧甲基壳聚糖对抑制多环芳烃生成效果呈现波动趋势,但对苯并[a]芘抑制效果随着时间的延长而增加。初步推测羧甲基壳聚糖亦有可能在鱿鱼表面形成保护膜,但是羧甲基壳聚糖由于羧甲基的导入,破坏了分子的二次结构,使其结晶度大大降低,几乎成为无定形,这可能是其不稳定的原因之一。

表8 不同处理下各组鱿鱼中多环芳烃含量

Table 8 Content of polycyclic aromatic hydrocarbons in each group of squid under different treatments

加工时间 Processing time//min		$\mu\text{g}/\text{kg}$								
		萘 Naphthalene	萘烯 Acenaph- thylene	芴 Acenaphthene	芴 Fluorene	菲 Phenanthrene	蒽 Anthracene	荧蒹 Fluoranthene	芘 Pyrene	苯并[a]蒽 Benz[a] anthracene
2	A(CK)	11.68±0.02 a	0.74±0.05 a	1.08±0.03 a	3.03±0.02 a	9.42±0.01 a	0.41±0.03 a	1.72±0.03 a	1.35±0.05 a	0.19±0.04 a
	B	7.18±0.01 c	0.21±0.01 c	0.43±0.04 b	1.98±0.02 b	7.31±0.02 b	0.23±0.01 b	1.26±0.04 b	1.19±0.03 b	0.22±0.03 a
	C	11.37±0.01 b	0.30±0.03 b	0.43±0.03 b	1.80±0.04 c	6.44±0.04 c	0.18±0.03 c	1.15±0.03 c	1.14±0.03 b	0.17±0.04 a
3	A(CK)	12.50±0.03 a	0.28±0.01 b	0.59±0.03 a	3.21±0.03 a	10.80±0.03 a	0.46±0.01 a	1.87±0.01 a	1.14±0.02 b	0.19±0.04 a
	B	11.41±0.01 c	0.34±0.03 a	0.45±0.02 c	1.88±0.01 c	5.02±0.03 c	0.23±0.03 b	1.39±0.00 b	1.02±0.03 c	0.20±0.03 a
	C	11.55±0.02 b	0.29±0.01 b	0.54±0.02 b	2.22±0.02 b	7.81±0.01 b	0.16±0.01 c	1.30±0.02 c	1.24±0.01 a	0.16±0.02 a
4	A(CK)	15.80±0.01 a	0.32±0.03 b	0.60±0.03 a	3.02±0.01 a	9.81±0.03 a	0.44±0.03 a	1.87±0.03 a	1.32±0.03 a	0.18±0.04 a
	B	13.51±0.01 b	0.39±0.03 a	0.59±0.03 a	2.00±0.03 c	7.27±0.02 c	0.20±0.02 b	1.21±0.03 c	1.23±0.03 b	0.19±0.02 a
	C	11.76±0.03 c	0.33±0.03 b	0.59±0.02 a	2.30±0.04 b	7.97±0.03 b	0.24±0.03 b	1.43±0.02 b	1.16±0.02 c	0.15±0.02 a
5	A(CK)	17.80±0.02 a	0.83±0.02 a	0.63±0.01 a	3.19±0.04 a	10.60±0.03 a	0.51±0.02 a	2.21±0.03 a	1.73±0.01 b	0.23±0.04 a
	B	17.64±0.02 b	0.44±0.01 b	0.61±0.02 a	2.56±0.03 b	10.37±0.03 b	0.35±0.04 b	2.18±0.02 a	1.63±0.02 c	0.19±0.04 a
	C	14.40±0.01 c	0.37±0.02 c	0.58±0.03 ab	2.53±0.02 b	9.17±0.03 c	0.24±0.02 c	2.03±0.03 b	2.74±0.03 a	0.23±0.02 a
加工时间 Processing time//min		$\mu\text{g}/\text{kg}$								
		屈 Chrysene	苯并[b]荧蒹 Benzo[b] fluoranthene	苯并[k]荧蒹 Benzo[k] fluoranthene	二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h] anthracene	茚并 [1,2,3-cd]蒽 Indeno(1,2,3- c,d)pyrene	苯并[g,h,i]芘 Benzo[g,h,i] perylene	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	多环芳烃 总量 Total PAHs	
2	A(CK)	1.18±0.03 b	0.18±0.03 a	0.25±0.01 a	ND	ND	ND	0.34±0.03 a	31.57±0.25 a	
	B	1.34±0.02 a	0.16±0.02 a	0.27±0.03 a	ND	ND	ND	0.23±0.02 b	22.01±0.04 c	
	C	1.31±0.04 a	0.18±0.02 a	0.23±0.03 a	ND	ND	ND	0.33±0.01 a	25.04±0.06 b	
3	A(CK)	1.55±0.02 a	0.18±0.02 a	0.29±0.03 a	ND	ND	ND	0.39±0.04 a	33.44±0.30 a	
	B	1.40±0.02 c	0.20±0.02 a	0.26±0.02 a	ND	ND	ND	0.23±0.04 b	24.02±0.03 c	
	C	1.27±0.02 b	0.17±0.04 a	0.23±0.02 ab	ND	ND	ND	0.35±0.02 a	27.30±0.05 b	
4	A(CK)	1.37±0.03 b	0.19±0.01 a	0.26±0.02 a	ND	ND	ND	0.44±0.01 a	35.62±0.14 a	
	B	1.41±0.03 b	0.23±0.03 a	0.25±0.04 a	ND	ND	ND	0.24±0.02 c	28.72±0.05 b	
	C	1.47±0.01 a	0.17±0.02 ab	0.25±0.02 a	ND	ND	ND	0.37±0.04 b	28.19±0.08 c	
5	A(CK)	1.40±0.02 c	0.23±0.04 a	0.29±0.01 a	ND	ND	ND	1.05±0.02 a	40.70±0.27 a	
	B	1.60±0.03 b	0.18±0.02 a	0.28±0.03 a	ND	ND	ND	0.32±0.02 c	38.35±0.03 b	
	C	2.43±0.01 a	0.18±0.04 a	0.22±0.02 b	ND	ND	ND	0.43±0.03 b	35.56±0.04 c	

注:A代表未处理对照组(CK);B代表壳聚糖试验组;C代表羧甲基壳聚糖试验组。同列不同小写字母表示同一加工时间下不同处理间差异显著($P<0.05$)

Note:A represents the untreated control group(CK);B represents the experimental group of chitosan;C stands for experimental group of carboxymethyl chitosan. Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among different processing time($P<0.05$)

3 结论

通过对加工时间等条件的控制,检测不同条件下鲑鱼加工后多环芳烃总量及16种常见多环芳烃化合物的含量,探讨了鲑鱼加工过程中多环芳烃生成规律。结果表明,随着加工时间的延长,鲑鱼中多环芳烃总量逐渐上升,尤其是多环芳烃中苯并[a]芘等被人熟悉的种类,随着加工时间的延长,出现焦糊现象,增加了食用的危险性;随着加工温度的升高,鲑鱼中多环芳烃总量及苯并[a]芘含量逐渐增大;对比了棕榈油、大豆油、菜籽油、花生油对鲑鱼加工过程中多环芳烃生成的影响,4种油中棕榈油生成了更少的多环芳烃;对比了煎、烤、炸3种烹饪方式对鲑鱼中多环芳烃生成的影响,发现采取烤的方式生成的多环芳烃总量最低,其中,苯并[a]芘含量在采取煎的方式下最低;探究了鲑鱼皮对鲑鱼中多环芳烃生成的影响,结果表明,鲑鱼皮的去除能够有效降低加工过程中多环芳烃的生成。

该研究通过壳聚糖溶液、羧甲基壳聚糖溶液(2 g/L)浸泡处理鲑鱼,发现壳聚糖与羧甲基壳聚糖均能够有效控制鲑鱼加工过程中多环芳烃的形成,且壳聚糖与羧甲基壳聚糖相比,壳聚糖控制效果更好。采用壳聚糖溶液浸泡处理鲑鱼,处理方法简单,控制效果明显,且壳聚糖对鲑鱼中主要营养素的影响不显著,还能改善煎烤后鲑鱼的质构特性,提高口感^[32]。该研究对工业化生产加工鲑鱼原料及成品具有重要意义,下一步将优化壳聚糖处理方案,并探索抑制机理。

参考文献

- [1] 袁彦华,孙连军,郭秀兰.多环芳烃化合物环境污染研究[J].环境与健康杂志,1999,16(3):182-185.
- [2] CAO W, YIN L Q, ZHANG D, et al. Contamination, sources, and health risks associated with soil PAHs in rebuilt land from a coking plant, Beijing, China[J]. International journal of environmental research and public health, 2019, 16(4):670.
- [3] QU C K, ALBANESE S, LIMA A, et al. The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: Implications for sources and environmental processes[J]. Environment international, 2019, 124:89-97.
- [4] 魏娜娜,王文瑞,张晨光,等.呼和浩特市两区大气PM_{2.5}及其中多环芳烃的分布特征[J].环境与职业医学,2017,34(5):410-414.
- [5] SHARMA B M, MELYMUK L, BHARAT G K, et al. Spatial gradients of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, atmospheric deposition, and surface water of the Ganges River basin[J]. The science of the total environment, 2018, 627:1495-1504.
- [6] 陈锋,孟凡生,王业耀,等.松花江水体中多环芳烃污染源解析因子分析研究[J].环境科学与技术,2016,39(3):105-110.
- [7] 李利荣,王艳丽,高璟赞,等.中国表层水体沉积物中多环芳烃源解析及评价[J].中国环境监测,2013,29(6):92-98.
- [8] 张利文,白志鹏,游燕,等.室内多环芳烃污染源的化学组成特征研究[J].环境科学研究,2006,19(6):68-74.
- [9] 清江,马明,周韵.气相色谱-三重四极杆质谱法测定橡胶类食品接触材料中的多环芳烃[J].环境化学,2014,33(7):1243-1246.
- [10] 王保锋,翁佩芳,段青源,等.宁波居民食用水产品中多环芳烃的富集

- 规律及健康风险评估[J].现代食品科技,2016,32(1):304-312.
- [11] 林建清,王新红,洪华生.养殖水体中多环芳烃污染对水产品安全的影响[J].食品科学,2006,27(12):41-45.
- [12] LI N, QI J, WANG P, et al. Quantitative structure-activity relationship (QSAR) study of carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric particulate matter by random forest(RF)[J]. Analytical methods, 2019, 11(13):1816-1821.
- [13] LIAO L M, HOFMANN J N, KAMANGAR F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and risk of gastric cancer in the Shanghai Women's Health Study[J]. International journal of molecular epidemiology and genetics, 2014, 5(3):140-144.
- [14] ARMSTRONG B, HUTCHINSON E, UNWIN J, et al. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review and meta-analysis[J]. Environmental health perspectives, 2004, 112(9):970-978.
- [15] SIDDENS L K, BUNDE K L, HARPER T A JR, et al. Cytochrome P450 1b1 in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-induced skin carcinogenesis: Tumorigenicity of individual PAHs and coal-tar extract, DNA adduction and expression of select genes in the Cyp1b1 knockout mouse[J]. Toxicology and applied pharmacology, 2015, 287(2):149-160.
- [16] MENZIE C A, POTOCKI B B, SANTODONATO J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. Environmental science and technology, 1992, 26(7):1278-1284.
- [17] CLARK J H. The effect of long ultraviolet radiation on the development of tumors induced by 20-methylcholanthrene[J]. Cancer research, 1964, 24:207-211.
- [18] 冯云,彭增起,崔国梅.烘烤对肉制品中多环芳烃和杂环胺含量的影响[J].肉类工业,2009(8):27-30.
- [19] 中国标准出版社第一编辑室.中国食品工业标准汇编:肉、禽、蛋及其制品卷[M].2版.北京:中国标准出版社,2003.
- [20] 齐颖.油炸肉制品加工过程中多环芳烃的形成及控制研究[D].天津:天津科技大学,2015.
- [21] 杨调调,何志勇,秦昉,等.美拉德反应对产品风味品质的影响及其衍生危害物研究进展[J].食品安全质量检测学报,2017,8(3):854-861.
- [22] OZ F, KIZIL M, ZAMAN A, et al. The effects of direct addition of low and medium molecular weight chitosan on the formation of heterocyclic aromatic amines in beef chop[J]. LWT-Food science and technology, 2016, 65:861-867.
- [23] 肖燕.南昌市空气中多环芳烃(PAHs)的相分配研究[D].南昌:南昌大学,2012.
- [24] 李晓东,祁明峰,尤孝方,等.烟煤燃烧过程中多环芳烃生成研究[J].中国电机工程学报,2002,22(12):127-132.
- [25] RACOVITA R C, SECUIANU C, CIUCA M D, et al. Effects of smoking temperature, smoking time, and type of wood sawdust on polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation levels in directly smoked pork sausages[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2020, 68(35):9530-9536.
- [26] 刘玉兰,安柯静,马翔翔,等.煎炸油中极性组分与多环芳烃相关性研究[J].中国油脂,2017,42(6):81-85.
- [27] AL-KHUSALBI M, GORDON M H, LOVEGROVE J A, et al. Frying of potato chips in a blend of canola oil and palm olein: Changes in levels of individual fatty acids and tocopherols[J]. International journal of food science & technology, 2012, 47(8):1701-1709.
- [28] 金华丽,谷克仁.油炸食品安全性分析及危害预防[J].中国油脂,2010,35(9):74-77.
- [29] 于丁一,朱敬萍,张小军,等.鲑鱼加工副产物活性物综合利用新进展[J].浙江海洋大学学报(自然科学版),2019,38(1):83-88.
- [30] 余易琳,徐丹,任丹,等.纳米纤维素/壳聚糖复合涂膜在红桔保鲜中的应用[J].食品与发酵工业,2020,46(2):135-141.
- [31] 陈扬波,张媛,张四鑫,等.壳聚糖及壳寡糖对鲜切莲藕的保鲜效果探究[J].湘南学院学报,2019,40(5):108-111.
- [32] 朱严华,黄菊,陈玉龄,等.壳聚糖对煎烤鲑鱼品质及甲醛生成的影响[J].水产学报,2018,42(4):605-613.