

# HPLC 法检测市售传统肉制品中的杂环胺含量

李可, 韩雪, 谢美娟, 栗俊广, 何向丽, 赵电波, 白艳红

(郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 河南郑州 450001)

**摘要:** 本文研究了市售传统肉制品中杂环胺的含量, 根据加工工艺不同, 对肉制品中进行分类研究, 应用高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography) 检测市售传统肉制品中杂环胺 (Heterocyclic Amines) 的种类和含量, 从购买来源 (个人摊点、超市和专卖店)、种类及加工工序 (酱卤、油炸-酱卤、酱卤-烤制以及烤制) 角度分析传统肉制品中 HAs 的特点, 并分析不同种肉制品基本化学成分。研究表明: 不同肉制品中基本成分含量各不相同; 个人摊点中 HAs 含量比超市和专卖相对较高; 不同加工工序中酱卤-油炸和烤制中 HAs 的含量相对较高, 含量高达 13.40 ng/g, 并且所有工序中都检测到 Norharman 和 Harman; 鸡皮比鸡肉 (不带皮) 中 HAs 含量高, 酱卤鸡腿、酱卤烧鸡和叫花鸡皮中 HAs 的含量分别是鸡肉 (不带皮) HAs 含量的 2.8、1.5 和 1.5 倍。

**关键字:** 杂环胺; 高效液相色谱; 酱卤; 肉制品

文章编号: 1673-9078(2017)10-294-301

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.10.041

## Analysis of Heterocyclic Amines in the Traditional Meat Products Determined by HPLC

LI Ke, HAN Xue, XIE Mei-juan, LI Jun-guang, HE Xiang-li, ZHAO Dian-bo, BAI Yan-hong

(College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The content of heterocyclic amines (HAs) in traditional sauce halogen meat was detected by high performance liquid chromatography (HPLC) to evaluate the safety of traditional meat products in this study. The content of HAs and basic chemistry components in the meat were studied through their different kinds of meat products, processing technology conditions and location sources of sampling. The results showed that the basic chemistry components in different meats had significant differences. Content of HAs was higher in the individual stalls than in supermarkets and exclusive sales. Content of HAs was higher in sauce halogen-roasted and roasted than other processing technologies, which reached 13.40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and Norharman and Harman were detected in all samples. Content of HAs in skin was higher than in chicken, and the content of HAs in skin of sauce pot stewed chicken legs, chicken sauce halogen and Beggar's chicken was 2.8, 1.5, 1.5 times in chicken, respectively.

**Key words:** HAs; HPLC; processing; stew; meat products

肉制品经高温或长时间加热下很可能会产生 HAs 类化合物<sup>[1]</sup>。它具有明显的致突变性, 危害人体健康, 在肉品加工与质量安全研究领域受到广泛关注。目前已经超过 25 种 HAs 被检测出来<sup>[2,3]</sup>。不同国家和地区的肉制品加工特色不同, 消费者的烹饪方式习惯不同, 肉制品中 HAs 的种类和含量也各不相同。为建立可靠

收稿日期: 2017-04-03

基金项目: “十三五”国家重点研发计划资助 (2016YFD040040304); 河南省高校科技创新人才支持计划 (15HASTIT033); 郑州轻工业学院博士科研启动基金项目 (2015BSJJ038); 食品生产与安全河南省协同创新中心研究生科技创新基金项目 (FCICY201615、FCICY201618)

作者简介: 李可 (1986-), 博士, 讲师, 研究方向: 肉品加工与质量安全控制

通讯作者: 白艳红 (1975-), 博士, 教授, 研究方向: 肉品加工与质量安全控制

的数据库评估肉制品中 HAs 摄入量对某些疾病发生的影响, 有必要研究常见传统肉制品中 HAs 特点。

廖国周等<sup>[4]</sup>应用 HPLC 测定了烤鸭、烤羊肉、烧鸡、卤牛肉和肉松 5 种传统肉制品中 HAs, 结果表明, 在 5 种肉制品中检测出 6 种非极性杂环胺, 且不同的肉制品中杂环胺的种类与含量不同。彭增起等<sup>[5,6]</sup>研究了烧鸡和牛肉干中 HAs 的含量, 检测发现牛肉干中 HAs 总含量为 16.65~60.38 ng/g; 与鸡肉相比, 烧鸡鸡皮中 HAs 含量最多, 尤其是 Norharman、Harman 和 PhIP, 分别为 3.06 ng/g、1.08 ng/g 和 7.04 ng/g。潘晗等<sup>[7]</sup>调查研究了国内不同地区的各种肉制品中 9 种 HAs 的含量, 结果表明, 华东地区和西北地区的肉制品中总 HAs 含量显著高于其他地区。为了进一步分析市售传统肉制品中 HAs 的特点, 本研究通过随机抽取个人摊点、超市和专卖店的不同类型的肉制品, 调查

传统肉制品的工艺,通过应用高效液相色谱检测市售传统肉制品中9种HAs含量,旨在了解市售传统肉制品的安全性,给消费者合理食用传统肉制品提供一定的理论参考,同时为传统肉制品的安全性评估提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器类型

Waters 1525 高效液相色谱、Waters 2489 紫外检测器和 Waters 2475 荧光检测器, Waters 公司; 12 管固相萃取装置, 日本岛津公司; N150-2 氮吹仪, 上海博翔仪器设备公司; YQD-09 氮气减压装置, 青岛华青仪器; SB-4200DT 超声波清洗机, 斯康波达机电设备有限公司; XHF-D 高速分散均质机, 宁波生物科技有限公司; AB265-S 电子天平, 瑞士梅特勒; Milli-Q 超纯水器, 美国 Millipore 公司; HC-3618R 高速冷冻离心机, 安徽中科中佳仪器有限公司; K9840 半自动凯氏定氮仪, 中国海能公司。

### 1.2 试剂

Harman (1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]吡啶)、

Norharman (9H-吡啶并[3,4-b]吡啶)、PhIP (2-氨基-1-甲基-6-苯基咪唑并[4,5-b]吡啶)、Trp-P-1 (3-氨基-1,4-二甲基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶)、Trp-P-2 (3-氨基-1-甲基-5H-吡啶并[4,3-b]吡啶)、IQ (2-氨基-3-甲基咪唑并[4,5-f]喹啉)、MeIQx (2-氨基-3,8-二甲基咪唑并[4,5-f]喹啉)、4,8-DiMeIQx (2-氨基-3,4,8-三甲基咪唑并[4,5-f]喹啉)、AαC (2-氨基-3-甲基-9H-吡啶并[2,3-b]吡啶), 加拿大 Toronto Research Chemicals 公司, 纯度均大于 96%; Bond Elut 丙基磺酸 (propylsulfonic acid, PRS) 固相萃取柱 (500 mg/3 mL) 美国 Agilent 公司; ProElutC18 固相萃取柱 (500 mg/3 mL) DIKMA 公司; 硅藻土, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 乙酸乙酯、甲醇、甲酸、乙腈 (HPLC 级), DIKMA 公司; 其他试剂都是分析纯类试剂。

### 1.3 样品采集

在郑州市随机购买 6 家个人摊点、4 家超市和 5 家专卖店的 11 种肉制品。按照调查获取的 11 种传统肉制品的加工工序, 对 11 种传统肉制品进行分析 (见表 1)。采集的所有样品新鲜、外观整齐、无杂质、组织形态紧密, 放置于 -18 °C 冰箱中保存。所有的样品剔除筋膜和骨头, 全部搅碎, 重复测定 3 次。

表 1 11 种传统肉制品分类

Table 1 11 kinds of traditional meat products

加工工艺	样品种类	样品名称	品种
酱卤	4	酱卤鸡腿 (A,B,C)	白羽肉鸡
		卤猪臀肉 (A,B,C)	长白猪
		五香牛肉 (A,B,C)	黄牛
		阉汤驴肉 (B)	毛驴
油炸-酱卤	2	香辣鸭腿 (A,B,C)	黑鸭
		酱卤烧鸡 (A)	三黄鸡
酱卤-烤制	3	卤猪蹄 (A)	长白猪
		五香兔腿肉 (A)	花明兔
		五香鸡翅根 (C)	白羽肉鸡
烤制	2	叫花鸡 (A)	三黄鸡
		烤全鸭 (A)	北京鸭

注: A、B 和 C 表示样品采集三个地点, A 代表个人摊点, B 代表超市, C 代表专卖店。

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 蛋白质的测定

按照 GB 5009.5-2010 测定<sup>[8]</sup>。

### 1.4.2 脂肪的测定

按照 GB/T 9695.7-2008 进行测定<sup>[9]</sup>。

### 1.4.3 水分的测定

按照 GB 5009.3-2010 进行测定<sup>[10]</sup>。

### 1.4.4 灰分的测定

按照 GB 5009.4-2016 进行测定<sup>[11]</sup>。

### 1.4.5 HAs的提取

参考 Yao<sup>[12]</sup>前处理方法, 稍做修改。取样品在室温下放置 30 min, 自然解冻。准确称取 3.0 g 肉样, 置于 50 mL 离心管中, 依次加入 10 mL 乙酸乙酯、1 mL 氨水及 1 mL 三乙胺混合后, 8000 r/min 离心 10 min; 残渣再按上述方法重复提取 2 次。合并上清液, 上样

于预先用 5 mL 二氯甲烷活化的 Bond Elut PRS 固相萃取柱上, 控制流速为 1 mL/min, 样品全部通过 PRS 柱后, 将柱抽干; 依次用 6 mL 0.01 mol/L 盐酸、15 mL 甲醇-盐酸 0.1 mol/L HCl (3:2, *V/V*)、2 mL 水将非极性 HAs 洗脱至 50 mL 试管中; 混合均匀后, 将混合液预先用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化的 C18 固相萃取柱 (500 mg/3 mL), 用 2 mL 水淋洗, 抽干后, 再用 2 mL 甲醇-氨水 (19:1, *V/V*) 洗脱, 收集洗脱液于 10 mL 试管中。再将最初上样的 PRS 固相萃取柱与预先用 2 mL 甲醇和 5 mL 水活化的 C18 固相萃取柱 (100 mg/1 mL) 串联, 用 20 mL 0.5 mol/L 醋酸铵水溶 (pH 8.0) 将极性 HAs 从 PRS 柱上洗脱至 C18 柱上, 弃去 PRS 柱, 用 2 mL 水淋洗 C18 柱, 抽干后用 2 mL 甲醇-氨水 (19:1, *V/V*) 洗脱至 6 mL 试管中; 洗脱液经氮吹仪在 50 °C 条件下 60 min 吹干, 用 500  $\mu$ L 甲醇复溶, 过 0.45  $\mu$ m 针头过滤器, 最后滤液经 HPLC 分析。

#### 1.4.6 高效液相色谱

SunFire™C18 色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 5  $\mu$ m), 柱温 30 °C, 进样量: 20  $\mu$ L; 流动相: A 为乙腈, B

为 0.05 mol/L 醋酸-醋酸铵缓冲溶液 (pH 3.4); 流速为 1 mL/min; 梯度洗脱程序: 0~20 min, 5% A 线性升至 25% A; 20~25 min, 25% A; 25~30 min, 25% A 线性降至 5% A; 30~35 min, 5% A。紫外检测波长: 263 nm (IQ、MeIQx、4,8-DiMeIQx); 荧光检测波长 (激发/发射) 的切换程序设定为: 0~21 min, 300 nm/440 nm (Norharman 和 Harman); 21~23.8 min, 315 nm/410 nm (Trp-p-2 和 PhIP); 23.8~35 min, 265 nm/410 nm (检测 Trp-p-1)。

#### 1.5 数据分析

所有数据采用 (平均值±标准偏差) 表示, 应用 SPSS 16.0 统计分析, 多重比较采用 Duncan's Multiple-rang test 法,  $p < 0.05$  为差异有统计学意义。

## 2 结果与分析

### 2.1 传统肉制品化学成分

表 2 传统肉制品的化学组成成分

Table 2 Chemical compositions of traditional meat products

肉种类	蛋白质/( $\times 10^{-2}$ g/g)	脂肪/( $\times 10^{-2}$ g/g)	水分/( $\times 10^{-2}$ g/g)	灰分/( $\times 10^{-2}$ g/g)
酱卤鸡腿 A	23.43±1.18 <sup>cd</sup>	7.35±0.77 <sup>f</sup>	64.30±0.25 <sup>c</sup>	2.60±0.18 <sup>d</sup>
酱卤鸡腿 B	24.65±1.17 <sup>c</sup>	4.46±0.38 <sup>gh</sup>	60.50±0.18 <sup>e</sup>	2.57±0.16 <sup>cd</sup>
酱卤鸡腿 C	22.14±0.99 <sup>d</sup>	5.67±0.75 <sup>g</sup>	62.73±0.09 <sup>d</sup>	2.31±0.05 <sup>cd</sup>
卤猪臀肉 A	19.00±1.05 <sup>f</sup>	26.08±0.68 <sup>a</sup>	48.38±0.34 <sup>h</sup>	1.19±0.14 <sup>f</sup>
卤猪臀肉 B	16.91±0.69 <sup>i</sup>	24.86±0.73 <sup>b</sup>	49.37±0.07 <sup>h</sup>	1.63±0.01 <sup>e</sup>
卤猪臀肉 C	17.17±0.88 <sup>g</sup>	23.39±0.36 <sup>b</sup>	49.60±0.09 <sup>h</sup>	0.86±0.05 <sup>g</sup>
五香牛肉 A	19.98±1.27 <sup>f</sup>	3.26±0.12 <sup>h</sup>	70.54±0.12 <sup>a</sup>	5.05±0.06 <sup>a</sup>
五香牛肉 B	18.81±1.05 <sup>fg</sup>	3.87±0.12 <sup>h</sup>	65.82±0.13 <sup>bc</sup>	4.98±0.11 <sup>a</sup>
五香牛肉 C	19.42±0.91 <sup>f</sup>	3.01±0.24 <sup>h</sup>	67.7±0.09 <sup>b</sup>	4.53±0.25 <sup>a</sup>
香辣鸭腿 A	26.46±0.65 <sup>b</sup>	9.89±1.35 <sup>e</sup>	51.6±0.15 <sup>g</sup>	2.88±0.13 <sup>c</sup>
香辣鸭腿 B	25.87±1.24 <sup>b</sup>	11.68±1.27 <sup>d</sup>	50.60±0.13 <sup>gh</sup>	2.19±0.22 <sup>d</sup>
香辣鸭腿 C	28.72±2.18 <sup>a</sup>	12.32±0.61 <sup>d</sup>	53.45±0.21 <sup>g</sup>	1.84±0.43 <sup>e</sup>
卤猪蹄 A	17.16±1.04 <sup>g</sup>	16.71±1.25 <sup>c</sup>	58.10±0.18 <sup>f</sup>	2.85±0.12 <sup>c</sup>
五香鸡翅根 C	17.45±1.12 <sup>g</sup>	7.78±0.36 <sup>f</sup>	64.30±0.25 <sup>c</sup>	2.86±0.23 <sup>c</sup>
五香兔腿肉 A	29.22±0.93 <sup>a</sup>	5.46±1.30 <sup>g</sup>	61.76±0.12 <sup>de</sup>	2.18±0.13 <sup>d</sup>
酱卤烧鸡 A	23.95±1.13 <sup>c</sup>	11.34±0.72 <sup>d</sup>	52.93±0.27 <sup>g</sup>	4.27±0.36 <sup>ab</sup>
闹汤驴肉 B	20.99±1.47 <sup>e</sup>	3.63±0.24 <sup>h</sup>	70.91±0.28 <sup>a</sup>	3.26±0.17 <sup>b</sup>
叫花鸡 A	21.14±1.15 <sup>e</sup>	10.23±0.56 <sup>e</sup>	58.61±0.90 <sup>f</sup>	2.72±0.48 <sup>c</sup>
烤全鸭 A	24.87±0.84 <sup>c</sup>	14.68±0.47 <sup>cd</sup>	52.60±0.13 <sup>g</sup>	2.19±0.10 <sup>d</sup>

注: A 代表个人摊点, B 代表超市, C 代表专卖店; a 和 b 在同列字母中, 不同则表示差异显著 ( $p < 0.05$ )。

从表 2 可知调查样品中蛋白质、脂肪、水分和灰分。样品不同蛋白质含量存在显著差异 ( $p<0.05$ )。在相同种类肉中, 酱卤烧鸡、酱卤鸡腿和叫花鸡蛋白质含量分别为 0.24 g/g, 0.22~0.25 g/100 g 和 0.21 g/g, 酱卤鸡腿中蛋白质的含量最高。不同采样点同种肉制品中酱卤鸡腿、卤猪臀肉、五香牛肉和香辣鸭腿差异不显著 ( $p<0.05$ )。因此, 可能是不同的加工条件(温度和时间)对蛋白质的含量产生影响。类似研究, Liao<sup>[14]</sup>等研究了油煎、油炸、木炭烤制和电热对鸡胸脯肉中蛋白质含量的影响, 结果显示, 不同的加工方式的鸡胸肉, 蛋白质含量各不相同, 并且木炭烤制蛋白质含量最高。

从表 2 可知, 调查样品中, 酱卤烧鸡、叫花鸡和酱卤鸡腿中脂肪含量差异显著 ( $p<0.05$ ), 分别为 0.11g/g、0.10 g/g 和 0.04~0.07 g/g, 可能叫花鸡烤制过程涂油上色, 油环绕在肉制品周围, 所以总脂肪含量比较高。而酱卤鸡腿酱卤过程中, 鸡腿经长时间加热, 结缔组织膜收缩, 与内部熔融的脂肪膨胀相互作用, 从而产生破裂, 脂肪流出, 脂肪含量偏低。相似研究, Szterk 等<sup>[13]</sup>研究表明酱卤鸡腿在酱卤过程中, 脂肪溶出比较多, 汤中可以检测到较高脂肪含量<sup>[15]</sup>。刘登勇等<sup>[16]</sup>研究扒鸡加工过程中指标变化规律, 得出扒鸡在油炸后, 脂肪含量显著上升, 这与加工工艺密切相关。

由表 2 可知, 调查样品中水分和灰分含量之间存在差异 ( $p<0.05$ ), 不同加工工艺下鸡肉制品中酱卤鸡腿、叫花鸡水分含量分别为 0.61~0.64 g/g 和 0.59 g/g, 酱卤鸡腿中水分含量高。不同种类肉制品中牛肉的含

水率高于猪肉制品 ( $p<0.05$ )。牛肉中灰分含量最高, 达到 5.05 g/100 g。

## 2.2 9 种杂环胺标准混合溶液的高效液相色谱

### 图和标准曲线

9 种杂环胺化合物采用甲醇溶液稀释, 配制成不同质量浓度的梯度。非极性杂环胺选择 0.05、0.1、0.2、1、5、10、20  $\mu\text{g/L}$  稀释浓度, 极性杂环胺选择 10、20、50、100、200、500、1000  $\mu\text{g/L}$ , 从低浓度向高浓度依次进样。从表 3 可知, 极性杂环胺在 10~1000  $\mu\text{g/L}$  线性关系良好, 非极性杂环胺在 0.1~10  $\mu\text{g/L}$  关系良好, 且 PhIP 在 0.05~10  $\mu\text{g/L}$  中性线性关系良好。9 种标准品混合物的高效液相色谱图如图 1。

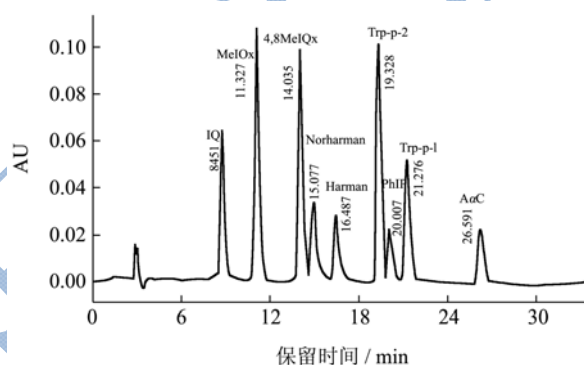


图 1 9 种 HAs 标准品的紫外检测色谱图

Fig.1 HPLC chromatogram of the mixture of nine HAs standards

表 3 9 种 HAs 的标准曲线、相关系数和线性关系

Table 3 Regression equations, correlation coefficients and linear ranges of 9 HAs

化合物	回归方程	相关系数	线性关系/ $\mu\text{g/L}$
IQ	$y=96.765x+948.23$	0.9995	10~1000
MeIQx	$y=172.6x-2625.8$	0.9991	10~1000
4,8-MeIQx	$y=163.61x-1650$	0.999	10~1000
PhIP	$y=3000000x+519295$	0.9980	0.1~20
Norharman	$y=353606x+110514$	0.9998	0.05~10
Harman	$y=736067x+514527$	0.9954	0.1~20
Trp-p-1	$y=109895x+136544$	0.9985	0.1~20
Trp-p-2	$y=436873x+208873$	0.9932	0.1~10
A $\alpha$ C	$y=115274x+42373$	0.9990	0.1~10

## 2.3 不同加工工艺下肉制品中 HAs 的含量

不同加工工艺下肉制品中杂环胺的含量测定结果如表 4 所示, 由表 4 可知, Norharman 和 Harman 在所有样品中都检测出来, 烤制工艺中检测到 Trp-p-1、Trp-p-2、4,8-MeIQx 和 IQ 种 HAs, 在油炸-

酱卤工艺中检测到 Trp-p-1 和 IQ。并且不同加工工艺条件下杂环胺的含量各不相同。酱卤工艺中卤汤驴肉、五香牛肉含量分别为 0.97 ng/g 和 3.63 ng/g, 烤制工艺中烤鸭和叫花鸡含量分别为 7.12 ng/g 和 12.81 ng/g, 酱卤、油炸-酱卤工艺中 HAs 含量比酱卤-烤制、烤制含量低。可能是烤制条件影响杂环胺的含量, 高温条

件下杂环胺容易生成,非极性杂环胺在 200 ℃条件下容易生成,也可能是烤制和油炸工序中肉制品与热源接触,高温,水分损失大,导致 HAs 在表面的生成。

廖国周研究烤制肉制品杂环胺的形成规律,表明杂环胺的生成可能是肉制品的表面形成美拉德反应产物,使自由基产生,促进 HAs 的形成<sup>[4]</sup>。Liao<sup>[18]</sup>研究了煎炸、烤制、微波和沸水浴加热 4 种加工方式对鸭肉中 HAs 的生成方式,发现煎鸭肉中 HAs 含量最高,其次是炸烤,最后是微波和煮沸,并且炸烤下杂环胺的种类比煮沸加工工艺中杂环胺的种类多。Fei Lu 和 Gunter 调查了美国市场上的 11 种速食食品种 HAs 的含量,得出烤制鸡肉中 HAs 的含量最高<sup>[19]</sup>。RAZA<sup>[20]</sup>研究了不同加工方式对 HAs 含量的影响,研究得出木炭烤制生成的 HAs 含量最高,并且 Norharman 和

Harman 在鸡肉、牛肉和羊肉通过四种熟制的方式中都检测到。

## 2.4 不同购买来源肉制品中 HAs 含量

采样来源不同的肉制品中 HAs 的含量如表 5 所示。个人摊点取样中 HAs 比超市和专卖店中 HAs 含量高,酱卤鸡腿、香辣鸭腿和五香牛肉在个人摊点采样中 HAs 的含量比专卖店和超市取样中杂环胺的含量高,可能是个人摊点肉制品的加工条件(温度和时间)对 HAs 产生了影响,没有严格调控加工工艺。而酱卤猪臀肉在个人摊点中含量低于专卖店采样的杂环胺含量,可能是在个人摊点中卤猪臀肉脂肪检测量高,阻挡了杂环胺的形成和迁移,有研究证明脂肪含量影响杂环胺的形成<sup>[17]</sup>。

表 4 不同加工工艺下肉制品中杂环胺的含量 (ng/g)

Table 4 Content of HAs in different process of meat products (ng/g)

加工工艺	酱卤肉	Harman	Norharman	Trp-p-1	Trp-p-2	4,8-MeIQx
酱卤	卤猪臀肉	0.34±0.09	0.97±0.84	nd	nd	nd
	闹汤驴肉	0.15±0.06	0.67±0.15	0.29±0.02	nd	nd
	五香牛肉	0.35±0.09	0.70±0.14	0.81±0.07	nd	nd
油炸-酱卤	鸡腿	0.20±0.04	0.83±0.10	nd	nd	nd
	酱卤烧鸡	0.12±0.02	1.70±0.16	nd	nd	nd
	香辣鸭腿	0.47±0.11	1.62±0.25	1.49±0.25	nd	nd
酱卤-烤制	五香兔腿肉	0.10±0.06	2.39±0.15	nd	nd	nd
	五香鸡翅根	0.76±0.14	12.30±0.56	nd	nd	nd
	卤猪蹄	0.76±0.05	10.37±0.33	nd	nd	nd
烤制	叫花鸡	0.38±0.03	1.43±0.12	0.86±0.09	6.24±0.41	2.74±0.32
	烤鸭	0.73±0.14	3.62±0.30	0.31±0.05	0.63±0.16	0.86±0.29
加工工艺	酱卤肉	IQ	AαC	MeIQx	总含量	
酱卤	卤猪臀肉	nd	nd	nd	1.31	
	闹汤驴肉	nd	nd	nd	0.97	
	五香牛肉	0.36±0.03	0.26±0.03	nd	3.63	
油炸-酱卤	鸡腿	1.04±0.20	0.46±0.08	nd	2.54	
	酱卤烧鸡	nd	nd	nd	1.82	
	香辣鸭腿	5.42±0.42	nd	nd	7.45	
酱卤-烤制	五香兔腿肉	nd	nd	nd	2.49	
	五香鸡翅根	nd	0.34±0.03	nd	13.40	
	卤猪蹄	nd	nd	nd	11.12	
烤制	叫花鸡	1.16±0.20	nd	nd	12.81	
	烤鸭	0.97±0.15	nd	nd	7.12	

注:“nd”表示杂环胺处于检出线以下。

表 5 不同购买来源中肉制品的 HAs 的含量 (ng/g)

Table 5 Content of HAs in different sources of meat products (ng/g)

肉的种类	采样	Harman	Norharman	Trp-p-1	Trp-p-2	4,8-MeIQx
酱卤鸡腿	A	0.43±0.10	2.18±0.26	0.22±0.03	nd	nd
	B	0.22±0.09	2.67±0.28	nd	nd	nd
	C	0.11±0.07	1.70±0.16	nd	nd	nd
五香牛肉	A	0.38±0.05	1.27±0.23	1.32±0.24	nd	nd
	B	0.52±0.07	0.71±0.10	0.59±0.05	nd	nd
	C	0.15±0.04	0.11±0.02	0.52±0.20	nd	nd
香辣鸭腿	A	0.47±0.09	2.22±0.21	1.85±0.31	nd	nd
	B	0.59±0.05	0.93±0.16	1.01±0.28	nd	nd
	C	0.19±0.21	1.71±0.31	1.60±0.35	nd	nd
卤猪臀肉	A	0.99±0.13	1.78±0.38	0.58±0.07	nd	nd
	B	0.26±0.04	1.53±0.33	nd	nd	nd
	C	0.76±0.16	10.37±0.90	nd	nd	nd

肉的种类	采样	IQ	AαC	MeIQx	PhIP	总和
酱卤鸡腿	A	nd	0.82±0.16	nd	nd	3.65
	B	nd	0.42±0.34	nd	nd	3.31
	C	nd	0.72±0.15	nd	nd	2.53
五香牛肉	A	0.67±0.12	0.43±0.057	nd	nd	4.08
	B	nd	nd	nd	nd	1.82
	C	0.42±0.60	0.35±0.09	nd	nd	1.55
香辣鸭腿	A	7.44±0.63	nd	nd	nd	11.98
	B	2.06±0.18	nd	nd	nd	4.59
	C	6.75±0.72	nd	nd	nd	10.25
卤猪臀肉	A	nd	nd	nd	nd	3.35
	B	nd	nd	nd	nd	1.79
	C	nd	nd	nd	nd	11.13

注: A 代表个人摊点, B 代表超市, C 代表专卖店, “nd”表示杂环胺处于检出线以下

表 6 鸡肉制品中皮和肉中化学组分和 HAs 的变化特点

Table 6 Content of chemical components and HAs in meat and skin (ng/g)

鸡肉制品	蛋白质/(×10 <sup>-2</sup> g/g)	脂肪/(×10 <sup>-2</sup> g/g)	水分/(×10 <sup>-2</sup> g/g)	灰分/(×10 <sup>-2</sup> g/g)	HAs 总含量/(ng/g)
叫花鸡 (A)					
鸡肉 (不带皮)	26.78±0.96 <sup>a</sup>	4.52±0.32 <sup>e</sup>	55.23±0.96 <sup>e</sup>	2.69±0.34 <sup>b</sup>	9.15
鸡皮	14.43±0.78 <sup>d</sup>	18.75±0.85 <sup>a</sup>	61.15±1.37 <sup>a</sup>	2.77±0.14 <sup>b</sup>	13.35
皮+肉	21.14±1.15 <sup>c</sup>	10.23±0.56 <sup>b</sup>	58.61±0.90 <sup>b</sup>	2.72±0.48 <sup>b</sup>	12.81
酱卤鸡腿 (A)					
鸡肉 (不带皮)	26.31±1.47 <sup>a</sup>	3.34±0.75 <sup>e</sup>	63.14±1.26 <sup>a</sup>	2.65±0.28 <sup>b</sup>	1.36
鸡皮	15.83±0.96 <sup>d</sup>	10.76±0.59 <sup>b</sup>	64.35±1.06 <sup>a</sup>	2.75±0.26 <sup>b</sup>	3.77
皮+肉	23.43±1.18 <sup>b</sup>	7.35±0.77 <sup>c</sup>	64.30±0.25 <sup>a</sup>	2.60±0.18 <sup>b</sup>	3.65
酱卤烧鸡 (A)					
鸡肉 (不带皮)	27.32±1.17 <sup>a</sup>	5.47±0.91 <sup>d</sup>	52.45±0.85 <sup>d</sup>	4.16±0.17 <sup>a</sup>	1.55
鸡皮	14.45±0.98 <sup>d</sup>	19.45±0.94 <sup>a</sup>	53.16±1.85 <sup>e</sup>	4.25±0.10 <sup>a</sup>	2.36
皮+肉	23.95±1.13 <sup>b</sup>	11.34±0.72 <sup>b</sup>	52.93±0.27 <sup>d</sup>	4.27±0.36 <sup>a</sup>	1.82

注: A 代表个人摊点, a 和 b 在同列字母中, 相同表示差异不显著, 不同则表示差异显著 (p<0.05)。

## 2.5 鸡肉制品中鸡皮和鸡肉(不带皮)中 HAs

的含量

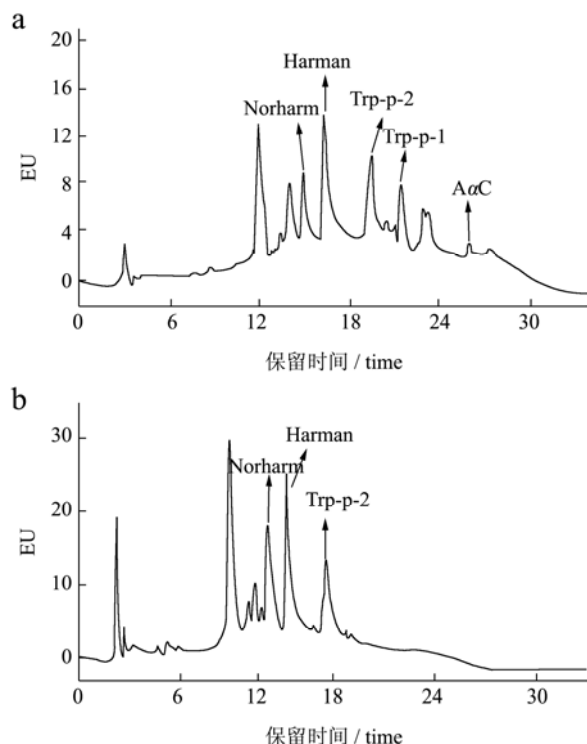


图2 叫花鸡样品中皮(a)和鸡肉(b)样品中HAs的荧光检测色谱图

Fig.2 HPLC chromatograms of HAs in skin (a) and meat (b) of Beggar chicken with fluorescence detection

从表6可知,叫花鸡、酱卤烧鸡和酱卤鸡腿中蛋白质和脂肪含量差异显著( $p < 0.05$ ),灰分差异不显著( $p < 0.05$ ),叫花鸡中水分含量差异显著,酱卤烧鸡和酱卤鸡腿中水分含量差异不显著( $p < 0.05$ )。鸡肉(不带皮)中蛋白质含量比鸡皮中高,鸡肉(不带皮)的脂肪比鸡皮中低。从表6可知杂环胺含量在鸡皮和鸡肉中含量各不相同,酱卤鸡腿、酱卤烧鸡和叫花鸡中鸡皮HAs检测量比肉中含量高,分别是中HAs的2.8、1.5和1.5倍。酱卤鸡腿中HAs的含量最低,水分含量最多,可能与加工方式存在关系,肉制品在高温条件下HAs容易生成,而酱卤鸡腿加工温度一般在100℃条件下,温度相对低,是通过水溶液传递温度,不是直接与热源接触,HAs生成量低。叫花鸡中HAs含量高,可能是皮直接接触热源,水分迅速减少,加剧HAs形成速度和数量,也有研究表明皮中的HAs含量高于肉中HAs的含量,可能是皮暴露在高温下,表面温度远远高于内部温度<sup>[16]</sup>。叫花鸡鸡皮和鸡肉(不带皮)中杂环胺的高效液相色谱图,如图2。

相似研究,Wang<sup>[21]</sup>研究反式脂肪和HAs的关系,

得出水分的含量和HAs的含量有关,在油煎条件下,水耗可以降低HAs的形成。Oz<sup>[22]</sup>研究鸡肉皮和肉的差异,得出皮中的HAs是肉中的3倍。Solyakov和Skog<sup>[23]</sup>研究鸡肉制品不同的加工方式,研究得出鸡肉制品100℃条件下煮制240min得出,PhIP、IQ、MeIQ、Iqx、8-MeIQx、7,8-DiMeIQx和4,8-DiMeIQx都处于检测线以下,可能是煮制温度低,不利于HAs生成的条件。Liao<sup>[16]</sup>等研究了油煎-酱卤中HAs含量,在油煎4min时Norharman在肉中含量为1.01ng/g、皮中4.02ng/g,Harman检出量在肉中为0.26ng/g,皮中0.87ng/g。叫花鸡中水分差异显著,相比酱卤烧鸡水分含量高,这可能是叫花鸡皮外面玻璃纸包裹,进行高温烤制,水分损失量少<sup>[21]</sup>。

## 3 结论

本次对个人摊点、超市和专售店售卖的11种肉制品进行调查研究发现,与超市和专售店相比,个人摊点肉制品中HAs的含量相对较高。不同加工工序下肉制品中都产生了杂环胺,其中酱卤和油炸-酱卤中HAs的含量较少,烤制鸡肉中HAs含量最高,检出量达到了13.40ng/g。皮中HAs的含量明显高于肉中(不带皮)样品中HAs检出量,酱卤鸡腿皮中HAs的检出量是鸡肉内部中HAs检出量的2.8倍,在叫花鸡中HAs的检出量最高,皮和鸡肉(不带皮)中的HAs检出量分别是13.35ng/g和9.15ng/g。虽然HAs的含量处于ng级,但是危险性不容忽视,建议消费者在食用肉制品时,尽量少吃烤制肉制品或去皮食用,从而有效降低HAs带来的危害。另外,为了预防传统肉制品中杂环胺的形成,其加工关键技术需要进一步研究调控。

## 参考文献

- [1] Dundar A, Sariçoban C, Yılmaz M T. Response surface optimization of effects of some processing variables on carcinogenic/mutagenic heterocyclic aromatic amine (HAA) content in cooked patties [J]. Meat Science, 2012, 91(3): 325-333
- [2] Viegas O, Novo P, Pinto E, et al. Effect of charcoal types and grilling conditions on formation of heterocyclic aromatic amines (HAs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in grilled muscle foods [J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, 50(6): 2128-2134
- [3] Skog K, Steineck G, Augustsson K, et al. Effect of cooking temperature on the formation of heterocyclic amines in fried meat products and pan residues [J]. Carcinogenesis, 1995,

- 16(4): 861-867
- [4] 廖国周. 烧烤肉制品中杂环胺形成规律研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2008
- LIAO Guo-zhou. Studies on the formation discipline of heterocyclic aromatic amines in fried meat [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2008
- [5] 邵斌, 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 HAs 类化合物[J]. 色谱, 2011, 29(8): 755-761
- SHAO Bin, PENG Zeng-qi, YANG Hong-sheng, et al. Simultaneous determination of 9 heterocyclic aromatic amines in poultry products by solid-phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(8): 755-761
- [6] 万可慧, 彭增起, 邵斌, 等. 高效液相色谱法测定牛肉干制品中 10 种 HAs 含量[J]. 色谱, 2012, 30(3): 285-291
- WAN Ke-hui, PENG Zeng-qi, SHAO Bin, et al. Determination of 10 heterocyclic aromatic amines in beef jerky by high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(3): 285-291
- [7] 潘晗. 酱肉中 norharman 和 harman 形成机理的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014
- PAN Han. The formation of norharman and harman in braised sauce meat [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2014
- [8] GB 5009.5-2010, 食品中蛋白质的测定[S]
- [9] GB/T 9695.7-2008, 食品中脂肪的测定[S]
- [10] GB 5009.3-2010, 食品中水分的测定[S]
- [11] GB 5009.4-2016, 食品中灰分的测定[S]
- [12] Yao Y, Peng Z Q, Shao B, et al. Effects of frying and boiling on the formation of heterocyclic amines in braised chicken [J]. Poultry Science, 2013, 92(11): 3017-3025
- [13] Sztark A. Heterocyclic aromatic amines in grilled beef: The influence of free amino acids, nitrogenous bases, nucleosides, protein and glucose on HAAs content [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 40: 39-46
- [14] 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 Science, 2010, 85(1): 149-154
- [15] Solyakov A, Skog K. Screening for heterocyclic amines in chicken cooked in various ways [J]. Food Chem. Toxicol., 2002, 40(8): 1205-1211
- [16] 刘登勇, 王南, 张庆永, 等. 德州扒鸡加工过程中基本营养指标变化规律研究[J]. 食品工业科技, 2016, 12: 18
- LIU Deng-yong, WANG Nan, ZHANG Qing-yong, et al. Study on change of basic nutrition components of Dezhou braised chicken during processing [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 12: 18
- [17] Barrington P J, Baker R S U, Truswell A S, et al. Mutagenicity of basic fractions derived from lamb and beef cooked by common household methods [J]. Food and Chemical Toxicology, 1990, 28(3): 141-146
- [18] Liao G Z, Wang G Y, Zhang Y J, et al. Formation of heterocyclic amines during cooking of duck meat [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2012, 29(11): 1668-1678
- [19] Sztark A. Heterocyclic aromatic amines in grilled beef: The influence of free amino acids, nitrogenous bases, nucleosides, protein and glucose on HAAs content [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 40: 39-46
- [20] 姜秀丽, 孔保华, 夏秀芳, 等. 不同烘干时间对猪肉脯水分分布与品质相关性的研究[J]. 食品工业科技, 2016: 1-10
- JIANG Xiu-li, KONG Bao-Hua, XIA Xiu-fang, et al. Effect of different drying time on the relationship between water distribution and quality of dried pork slices [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016: 1-10
- [21] Lu F, Kuhnle G K, Cheng Q. Heterocyclic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial ready-to-eat meat production UK market [J]. Food Control, 2017, 73: 306-315
- [22] Raza A, Shabbir M A, Khan M I, et al. Effect of thermal treatments on the formation of heterocyclic aromatic amines in various meats [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2015, 39(4): 376-383
- [23] Wang Y, Hui T, Zhang Y W, et al. Effects of frying conditions on the formation of heterocyclic amines and trans fatty acids in grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. Food Chemistry, 2015, 167: 251-257
- [24] 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]. LWT-food Science and Technology, 2010, 43(9): 1345-1350
- [25] Olyakov A, Skog K. Screening for heterocyclic amines in chicken cooked in various ways [J]. Food and Chemical Toxicology, 2002, 40(8): 1205-1211