

壳聚糖对煎烤鱿鱼品质及甲醛生成的影响

朱严华¹, 黄菊^{1,2*}, 陈玉龄¹, 罗红宇^{1,2}, 谢超^{1,2}, 邓尚贵^{1,2}

(1. 浙江海洋大学食品与医药学院, 浙江舟山 316022;

2. 浙江省海产品健康危害因素关键技术研究重点实验室, 浙江海洋大学, 浙江舟山 316022)

摘要: 为减少煎烤鱿鱼在制作过程中的营养损失和甲醛的生成。实验采用2 g/L的壳聚糖溶液(普通壳聚糖和羧甲基壳聚糖)浸泡处理新鲜巨型枪乌贼(秘鲁鱿鱼)5 min, 再进行高温煎烤。甲醛检测的结果显示, 煎烤后对照组(纯水浸泡)、壳聚糖组、羧甲基壳聚糖组鱿鱼中的甲醛含量分别为45.56、4.79、8.30 mg/kg, 各组之间差异极显著。煎烤前后鱿鱼中几种营养素的检测结果显示, 壳聚糖组中天冬氨酸、丝氨酸、脯氨酸、胱氨酸、赖氨酸、十二酸、十五酸、十七酸、十八碳烯酸(n=9)、十八碳烯酸(n=6)、亚油酸(n=6)、二十碳烯酸(n=9)、二十碳二烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸(EPA)、二十二碳五烯酸(n=3)及元素Mg、P、Mn和维生素C含量高于对照组, 其他营养素含量较对照组低。羧甲基壳聚糖组中天冬氨酸、丝氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸、赖氨酸、组氨酸、十四碳烯酸、十五酸、十六碳烯酸(n=7)、十七酸、花生烯酸(n=9)、二十碳二烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸(EPA)及元素K、Mg、P、Zn、Mn、Se和维生素B含量高于对照组, 其他营养素含量较对照组低。另外, EPA及7种人体必需氨基酸在壳聚糖组的含量高于羧甲基壳聚糖组。研究表明, 2种壳聚糖均能有效抑制鱿鱼在煎烤过程中甲醛的生成, 普通壳聚糖效果更显著, 并且能较好地保持鱿鱼的品质。

关键词: 巨型枪乌贼; 壳聚糖; 甲醛; 营养成分

中图分类号: TS 254.4

文献标志码: A

鱿鱼是我国主要的水产品之一, 年产量达100万t以上, 约占亚洲鱿鱼总产量的30%^[1]。因其价格低廉、富含蛋白质(约19.4%)以及人体需要的多种氨基酸而受到消费者喜爱。目前市场上常见的鱿鱼制品主要是鱿鱼丝、鱿鱼片等即食小吃, 不仅口味比较单一, 并且为了延长货架期, 其水分含量较低, 很大程度影响了口感和可消化性^[2-4]。煎烤鱿鱼是一种现做现吃的小吃形式, 由于不用考虑货架期, 避免了食品防腐剂的添加和水分的控制, 提高了鱿鱼的口感和风味而逐渐成为消费者的新宠。然而, 煎烤制作的工艺特点是高温, 国内外研究表明, 鱿鱼肉体内氧化三甲胺(trimethylamine oxide, TMAO)

含量较高, 该物质在酶的催化或者高温加工过程中会分解产生甲醛^[5-7]。甲醛是一种无色气体, 具有刺激性气味, 已有研究证明甲醛是一种致癌物, 人类长时间暴露于或吸入甲醛会增加患肺癌和脑癌的风险^[8]。另外, 高温煎烤还会使食物中很多营养物质损失^[9], 比如多种维生素、不饱和脂肪酸等。因此, 在获得口感和风味更佳的鱿鱼制品时, 还必须控制甲醛的生成, 以提高其安全性, 避免营养素的过多流失。

现有研究表明, 壳聚糖在食品的保鲜、加工、储藏、抑菌等方面均能发挥显著作用^[10-13]。壳聚糖复合保鲜剂一定程度上能够有效延长“妃子笑”荔枝保鲜期^[14]; 在鲜切苹果上涂抹壳聚糖

收稿日期: 2017-03-30 修回日期: 2017-05-27

资助项目: 浙江省自然科学基金(LQ15C200009); 浙江海洋大学引进人才科研启动资助项目(21135012614); 舟山市科技项目(2016C41003)

通信作者: 黄菊, E-mail: 0305huahua@163.com

能有效抑制多酚氧化酶,达到较好的护色效果^[15];同时壳聚糖涂膜还能够抑制美国红鱼(*Sciaenops ocellatus*)低温冷藏过程中的细菌生长,延长货架期^[16]。此外,壳聚糖呈白色或者灰白色,无臭无味,一定量的添加不会对食品的颜色和风味产生影响^[17-19],加之其安全性高、成本低、易获得等优势,在食品加工行业中的应用越来越广泛,对其相应的作用机制研究也越来越深入。但是将壳聚糖应用于煎烤、煎炸食品的研究报道很少。近期有研究发现壳聚糖能够有效抑制煎烤牛排过程中杂环芳香胺的生成^[20]。鱿鱼也富含蛋白质,且煎烤过程与牛排相似,因此本研究通过普通壳聚糖及羧甲基壳聚糖溶液浸泡处理鱿鱼,再进行煎烤,揭示壳聚糖对煎烤鱿鱼品质及甲醛生成的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

普通市售巨型枪乌贼(鱿鱼)(*Dosidicus gigas*)购自舟山市临城新区华润万家;普通壳聚糖(20 000~30 000 u),国药集团化学试剂有限公司;羧甲基壳聚糖(脱乙酰化度>90%,分子量<10 000 u),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

日立L-8800氨基酸自动分析仪(带自动数据处理器,梯度洗脱系统),日立有限公司;Universal TA质构仪(锥形探头),上海腾拔科技有限公司;DS-1型高速组织捣碎机,赛多利斯科学仪器有限公司;A-1502型紫外分光光度计,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

鱿鱼前处理 将市售500 g左右冷冻鱿水流水解冻后,三去处理(去头去鳍去内脏),取厚度为2 mm部位切成大小为5 cm×5 cm 4份,一份留样检测生鱿鱼甲醛含量,一份作为对照组(纯水浸泡5 min);另外2份作为实验组,一份用普通壳聚糖溶液浸泡,另一份用羧甲基壳聚糖溶液浸泡,浓度均为2 g/L,浸泡时间为5 min。

鱿鱼煎烤条件 (130±10)°C条件下,将鱿鱼置于平底锅煎制(未放油),翻面防止变糊,直至鱿鱼熟透(6 min)。

鱿鱼甲醛含量检测 采用乙酰丙酮法^[21-22],

取鱿鱼捣碎样品5 g于浸提杯中,加入30 mL蒸馏水,10 mL 10%磷酸溶液,5 mL液体石蜡,准确移取适量(不超过25 mL)试样于25 mL具塞比色管中,用水稀释至刻度,加入2.50 mL乙酰丙酮溶液,摇匀。于(60±2)°C水浴中加热15 min,取出冷却。用10 mm比色皿,在波长414 nm处,以水为参比,测定吸光度。与标准曲线比较,计算出甲醛含量。

鱿鱼水分含量测定 参照GB 50093-2010食品中水分的测定中的直接干燥法^[23]对样品进行水分含量测定。

鱿鱼质构分析 采用质构仪分析法^[24],质构分析指标包括硬度、弹性、黏聚性、胶黏性、咀嚼性和回复性,测定原理是模拟人的口腔咀嚼,两次压缩样品,得压缩后其回复的程度、变形所需的力等,计算质构指标数值。

选取锥形探头;测试前速度2 mm/s,测试中速度5 mm/s,测试后速度2 mm/s,测定间隔时间5 s;压缩比30%;启动形式为auto-20 g;数据获得速率为400.00。

鱿鱼氨基酸含量分析 参照GB 5009.124-2016食品中氨基酸的测定方法^[25]对样品进行氨基酸测定。

鱿鱼脂肪酸含量分析 参照GB 5009.168-2016水解提取—气相色谱法^[26]对样品进行脂肪酸测定。

鱿鱼矿物元素含量分析 样品中K、Na、Mg、Zn、Fe、Mn、Se、Ca、Cu测定参考GB 5009.268-2016中的电感耦合等离子体质谱法^[27],样品中P测定参考GB 5009.268-2016中的电感耦合等离子体发射光谱法^[27]对样品进行矿物元素测定。

鱿鱼维生素含量分析 参照GB 5009.82-2016^[28]、SN/T 4258-2015^[29]对样品进行维生素含量测定。

1.4 数据分析

所有实验数据均采用Origin、SPSS软件作图及进行方差分析, $P<0.05$ 为差异显著, $P<0.01$ 为差异极显著。

2 结果

2.1 甲醛含量的变化

经煎烤后,对照组、壳聚糖组、羧甲基壳聚糖组鱿鱼中的甲醛含量分别为45.56、4.79、

8.30 mg/kg(图1)。分析可知, 壳聚糖和羧甲基壳聚糖均能够极显著降低煎烤鱿鱼过程中甲醛的生成($P<0.01$), 并且普通壳聚糖的抑制作用优于羧甲基壳聚糖($P<0.01$)。

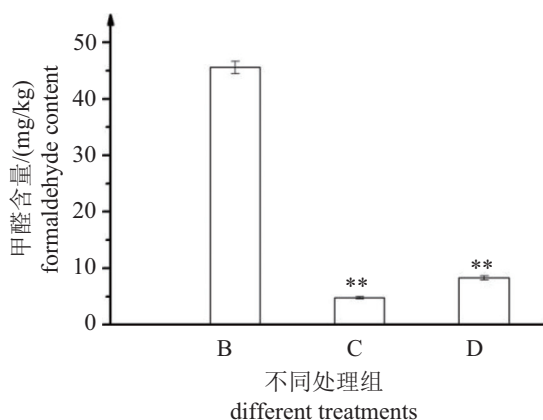


图1 经壳聚糖处理的鱿鱼在煎烤后甲醛的含量

B. 对照组; C. 壳聚糖溶液处理后的煎烤鱿鱼; D. 羧甲基壳聚糖溶液处理后的煎烤鱿鱼; 下同; **. 实验组与对照组差异极显著($P<0.01$)

Fig. 1 Formaldehyde content of squid treated by chitosan after being fried

B. control group; C. grilled squid that chitosan solution processed; D. grilled squid that carboxymethyl chitosan solution processed; the same below; **. extreme difference in experimental group and control group ($P<0.01$)

2.2 水分含量的变化

生鱿鱼在解冻、三去处理之后, 晾干称重1次, 处理(2 g/L壳聚糖溶液浸泡)之后晾干再次称重, 记录数据, 比较处理前后重量变化。与对照组相比, 鱿鱼经壳聚糖溶液浸泡后增重显著($P<0.05$), 而经羧甲基壳聚糖浸泡后略有增重, 与对照组差异显著($P<0.05$)。实验组鱿鱼煎烤后, 水分含量高于对照组, 壳聚糖处理的鱿鱼与羧甲基壳聚糖处理的鱿鱼水分含量分别比对照组高出1.73%、3.48%(表1)。实验组水分含量与对照组相比, 差异均不显著($P>0.05$)。

表1 鱿鱼水分含量的变化

Tab. 1 Change of water content in squid during the processing

处理方法 treatments	重量/g weight			煎烤后水分含量/% water content after baked
	处理前 before treatment	处理后 after treatment	增重 weight gain	
B	6.513±0.008	6.535±0.011	0.022±0.001	71.162±0.675
C	6.651±0.007	6.747±0.009	0.096±0.002	72.891±0.723
D	6.965±0.047	6.967±0.036	0.002±0.001	74.641±0.590

2.3 质构变化

硬度即为鱿鱼表面的硬度, 刺破鱿鱼表面所需的力; 弹性即为在力的作用下形变的程度; 内聚力即为形成样品形态所需内部结合力的大小, 反映了样品内部分子间或各结构要素间的结合作用的强弱, 也反映了样品抵抗受损、保持自身完整性的能力; 咀嚼性则为咀嚼固体样品所需要的能量, 综合反映样品对咀嚼的持续抵抗能力。新鲜鱿鱼经过煎烤, 硬度下降, 弹性上升, 内聚性上升, 咀嚼性下降; 经壳聚糖处理的鱿鱼, 硬度较普通熟鱿鱼有所上升, 弹性略有上升, 内聚性下降, 更易咀嚼, 同时咀嚼性上升, 增加了咀嚼所需能量; 羧甲基壳聚糖处理的鱿鱼与壳聚糖处理鱿鱼有类似效果(表2)。数据分析显示壳聚糖和羧甲基壳聚糖处理后的煎烤鱿鱼质构与对照组的差异不显著($P>0.05$)。

2.4 氨基酸含量的变化

壳聚糖处理组的鱿鱼肌肉中天冬氨酸、丝氨酸、脯氨酸、胱氨酸、赖氨酸含量高于对照组, 而苏氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、组氨酸、精氨酸含量低于对照组, 但是差异不显著($P>0.05$); 羧甲基壳聚糖处理的鱿鱼肌肉中天冬氨酸、丝氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸、赖氨酸、组氨酸含量较对照组高, 而苏氨酸、谷氨酸、脯氨酸、甘氨酸、丙氨酸、胱氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、精氨酸含量均低于对照组, 但差异不显著($P>0.05$)(图2)。

2.5 脂肪酸含量的变化

壳聚糖处理组鱿鱼中十二酸、十五酸、十七酸、十八碳烯酸(n=9)、十八碳烯酸(n=6)、十八碳二烯酸(n=6)、二十碳烯酸(n=9)、二十碳二

表2 煎烤后鱿鱼质构变化

Tab. 2 The texture change of squid after the frying

处理方法 treatment	硬度1/N hardness1	硬度2/N hardness2	弹性/mm elasticity	内聚性(比例) cohesiveness (ratio)	咀嚼性/mJ chewiness
A	17.62±0.11	14.15±0.09	0.62±0.02	0.62±0.03	6.78±0.02
B	5.28±0.06	4.96±0.09	1.12±0.03	0.83±0.03	4.92±0.03
C	6.21±0.12	5.73±0.11	1.33±0.02	0.75±0.01	6.17±0.04
D	5.40±0.07	6.07±0.09	1.58±0.01	0.71±0.02	6.03±0.02

注: A. 生鱿鱼
Notes: A. squid

烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸(EPA)、二十二碳五烯酸(n=3)含量高于对照组, 而十四酸、十四碳烯酸、十五碳烯酸、十六酸、十六碳烯酸(n=7)、十八酸、十八碳三烯酸(n=3)、二十酸、二十碳三烯酸、二十二碳六烯酸(DHA)含量低于对照组, 但是差异不显著($P>0.05$); 羧甲基壳聚糖处理的鱿鱼中十四碳烯酸、十五酸、十六碳烯酸(n=7)、十七酸、二十碳烯酸(n=9)、二十碳二烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸(EPA)含量较对照组高, 而十二酸、十六酸、十八碳烯酸(n=9)、十八碳烯酸(n=6)、十八碳三烯酸(n=3)、二十碳烯酸(n=9)、二十碳三烯酸、二

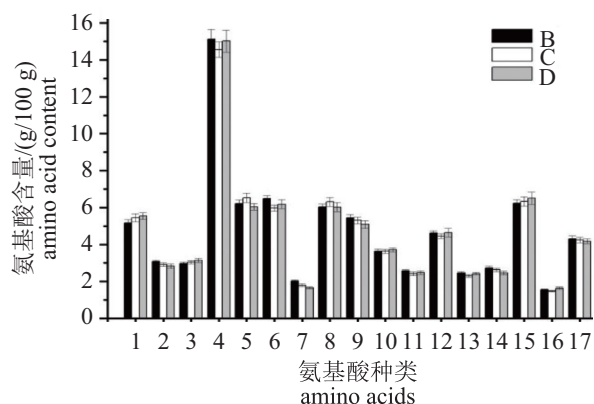


图2 经壳聚糖处理的鱿鱼在煎烤后氨基酸的含量

氨基酸分析以干物质为基础: 1. 天冬氨酸(Asp); 2. 苏氨酸(Thr); 3. 丝氨酸(Ser); 4. 谷氨酸(Glu); 5. 脯氨酸(Pro); 6. 甘氨酸(Gly); 7. 丙氨酸(Ala); 8. 胱氨酸(Cys); 9. 缬氨酸(Val); 10. 甲硫氨酸(Met); 11. 异亮氨酸(Ile); 12. 亮氨酸(Leu); 13. 酪氨酸(Tyr); 14. 苯丙氨酸(Phe); 15. 赖氨酸(Lys); 16. 组氨酸(His); 17. 精氨酸(Arg)

Fig. 2 Amino acids content of squid treated with chitosan after frying

Amino acid analysis was based on dry matter; 1. aspartic acid; 2. threonine; 3. serine; 4. glutamate; 5. proline; 6. glycine; 7. alanine; 8. cystine; 9. valine; 10. methionine; 11. isoleucine; 12. leucine; 13. tyrosine; 14. phenylalanine; 15. lysine; 16. histidine; 17. arginine

十二碳五烯酸(n=3)、二十二碳六烯酸(DHA)含量均低于对照组, 但差异不显著($P>0.05$)(图3)。

2.6 矿物元素含量的变化

不同壳聚糖处理对煎烤鱿鱼中常量及微量元素影响并不明显。数据显示, 与对照组相比, 壳聚糖处理组鱿鱼中Mg、P、Mn含量较高, K、Ca、Na、Cu、Zn、Fe、Se含量均有不同

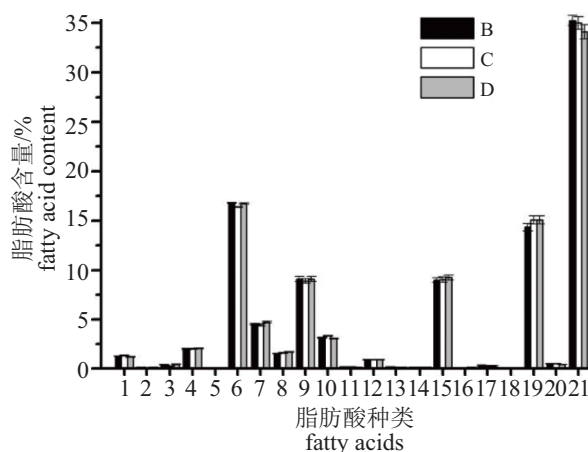


图3 经壳聚糖处理的鱿鱼在煎烤后脂肪酸的含量

1. 十二酸; 2. 十四酸; 3. 十四碳烯酸; 4. 十五酸; 5. 十五碳烯酸; 6. 软脂酸; 7. 十六碳烯酸(n=7); 8. 十七酸; 9. 硬脂酸; 10. 十八碳烯酸(n=9); 11. 十八碳烯酸(n=6); 12. 亚油酸; 13. 十八碳三烯酸(n=3); 14. 二十酸; 15. 二十碳烯酸(n=9); 16. 二十碳二烯酸; 17. 二十碳三烯酸; 18. 二十碳四烯酸; 19. 二十碳五烯酸(EPA); 20. 二十二碳五烯酸(n=3); 21. 二十二碳六烯酸(DHA)

Fig. 3 The content of fatty acids in squid treated with chitosan after frying

1. twelve acid; 2. tetradecanoic acid; 3. tetradecylenic acid; 4. pentadecylic acid; 5. pentadecylenic acid; 6. hexadecylic acid; 7. hexadecylenic acid (n=7); 8. seventeen acid; 9. octadecanoic acid; 10. octadecenic acid (n=9); 11. octadecenic acid (n=6); 12. octadecadienoic acid (n=6); 13. calendic acid (n=3); 14. eicosanoic acid; 15. eicosapentaenoic acid (n=9); 16. eicosadienoic acid; 17. eicosatrienoic acid; 18. eicosatetraenoic acid; 19. eicosapentaenoic acid(EPA); 20. docosapentenoic acid (n=3); 21. docosahexenoic acid

程度的下降, 鱿鱼中各元素含量与对照组的差异不显著($P>0.05$); 羧甲基壳聚糖处理组鱿鱼中 K、Mg、P、Zn、Mn、Se 含量较对照组高, Ca、Na、Cu、Fe 含量较对照组均有所下降, 但鱿鱼中各元素含量与对照组的差异不显著($P>0.05$)(图4)。

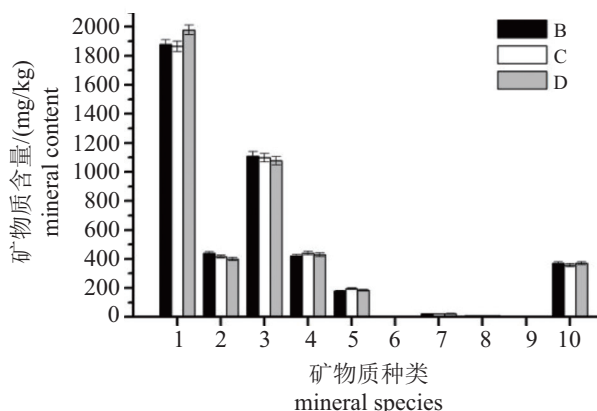


图4 经壳聚糖处理的鱿鱼在煎烤后矿物元素的含量
1. K; 2. Ca; 3. Na; 4. Mg; 5. P; 6. Cu; 7. Zn; 8. Fe; 9. Mn; 10. Se

Fig. 4 The content of minerals in squid treated with chitosan after frying

1. kalium; 2. calcium; 3. natrium; 4. magnesium; 5. phosphorus; 6. copper; 7. zinc; 8. ferrum; 9. manganese; 10. selenium

2.7 维生素含量的变化

鱿鱼体内维生素含量很少。壳聚糖处理组鱿鱼维生素A下降 $0.68 \mu\text{g/g}$, 维生素B下降 $0.49 \mu\text{g/g}$, 维生素C上升 $0.01 \mu\text{g/g}$, 维生素E下降 $1.87 \mu\text{g/g}$, 但各维生素含量与对照组的差异不显著($P>0.05$); 羧甲基壳聚糖组鱿鱼维生素A下降 $1.11 \mu\text{g/g}$, 维生素B上升 $1.50 \mu\text{g/g}$, 维生素C含量持平, 维生素E下降 $2.34 \mu\text{g/g}$, 鱿鱼中各维生素含量与对照组的差异不显著($P>0.05$)(图5)。

3 讨论

目前对壳聚糖的作用机制研究越来越深入, 被广泛接受的作用机制主要有两种: 一种是壳聚糖通过吸附作用在细胞表面形成一层高分子膜, 阻止物质的进入; 另一种是通过渗透作用进入细胞, 吸附细胞内带有阴离子的细胞质, 扰乱正常的细胞活动^[30]。

鱿鱼组织中含有氧化三甲胺, 是内源性甲醛的主要来源。在保存过程中, 鱿鱼因其自身所含有的氧化三甲胺酶的作用, 分解产生甲醛^[6]。

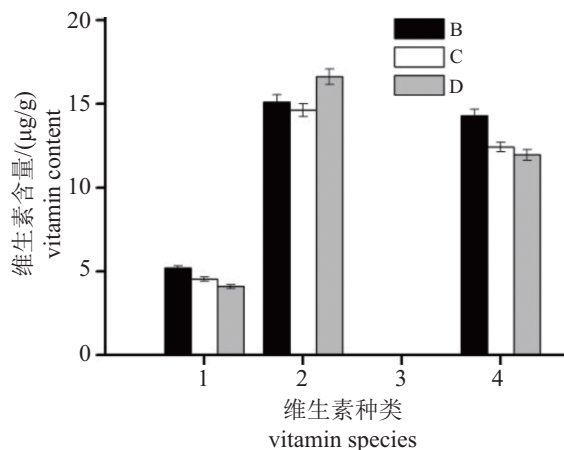


图5 经壳聚糖处理的鱿鱼在煎烤后维生素的含量
1. 维生素A; 2. 维生素B; 3. 维生素C; 4. 维生素E

Fig. 5 The content of vitamins in squid treated with chitosan after frying

1. vitamin A; 2. vitamin B; 3. vitamin C; 4. vitamin E

在高温下, 氧化三甲胺也能直接分解成为甲醛, 且温度越高甲醛生成越多^[7]。本研究结果显示, 2种壳聚糖均能减少鱿鱼煎烤过程中甲醛的形成, 推测其原因: ①可能是煎烤过程中, 产生的甲醛被壳聚糖所吸附, 因高温影响, 部分壳聚糖从鱿鱼表面脱落, 随壳聚糖流失, 导致了甲醛检测量的减少; ②由于商品壳聚糖是由多种分子量壳聚糖构成的混合物, 其中一些小分量的壳聚糖可能进入肌肉组织甚至肌细胞与蛋白质结合, 如果与其中的氧化三甲胺酶结合, 则会抑制该酶的活性, 从而减少了经由酶催化途径产生的甲醛^[30]。

前处理后羧甲基壳聚糖组鱿鱼增重不明显, 原因可能是普通壳聚糖的化学结构赋予其良好的成膜性和附着力, 因此处理后残留在鱿鱼中的量较多, 而羧甲基壳聚糖水溶性好, 其水溶液的粘稠度显著低于前者, 因此浸泡以后残留在鱿鱼中的含量较少。此外, 结果显示羧甲基壳聚糖组水分含量较高, 其原因可能是羧甲基壳聚糖所带正电荷(NH_4^+)中和了鱿鱼蛋白质表面的负电荷, 从而改变了肌细胞膜的通透性, 阻碍了鱿鱼肌肉中水分的散失^[31-32]。鱿鱼煎烤前后营养素的变化结果显示, 大部分氨基酸、脂肪酸、矿物质、维生素种类的含量在实验组中得到较好的保持, 而上述营养素中部分种类的含量较对照组低, 但与对照组的差异均不显著($P>0.05$)。导致这一结果的原因可能是壳

聚糖在鱿鱼表面成膜之后,降低了温度的传递速率,在高温下膜被破坏,在破坏处形成了温度交替,变温导致了营养物质的损失加重^[9]。国外学者在研究壳聚糖对煎烤牛排的影响过程中,亦发现了营养流失现象,将其归咎于壳聚糖的保水作用^[20]。

综上所述,壳聚糖与羧甲基壳聚糖均能显著抑制煎烤鱿鱼过程中甲醛的生成($P<0.05$),其中壳聚糖对甲醛生成的抑制率高达89%,羧甲基壳聚糖的抑制率为82%。并且壳聚糖对鱿鱼中主要营养素的影响不显著,还能改善煎烤后鱿鱼的质构特性,提高其口感。

但是,本实验仅研究了壳聚糖与羧甲基壳聚糖对煎烤鱿鱼过程中甲醛形成和营养物质的影响,因此下一步拟对壳聚糖的有效作用浓度及处理时间进行优化,并对其相应的作用机理进行研究。

参考文献:

- [1] 吴燕,孙琛.中国鱿鱼生产及进出口贸易分析[J].中国渔业经济,2013,31(5):74-79.
Wu Y, Sun C. Analysis of the production and trade of squid product in China[J]. Chinese Fisheries Economics, 2013, 31(5): 74-79(in Chinese).
- [2] 李天琪.低温等离子体对即食鱿鱼丝品质的影响研究[D].舟山:浙江海洋大学,2017.
Li T Q. Study on effect of cold plasma on squid silk quality[D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2017 (in Chinese).
- [3] 能静,谭佳媛.软烤即食鱿鱼工艺及其灭菌技术研究[J].食品工业科技,2016,37(1):269-274.
Neng J, Tan J Y. Study of production process and sterilization technology of grilled squid[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(1): 269-274(in Chinese).
- [4] 王丽丽.鱿鱼足即食休闲风味食品研究初探[D].大连:大连海洋大学,2014.
Wang L L. Study on the process of lightly bakes squid tentacles[D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2014 (in Chinese).
- [5] 励建荣,曹科武,贾佳,等.利用电子自旋共振(ESR)技术对秘鲁鱿鱼中甲醛生成非酶途径中相关自由基的研究[J].中国食品学报,2009,9(1):16-21.
Li J R, Cao K W, Jia J, et al. Studies on the Non-enzymic formation radical of formaldehyde in jumbo squid by ESR method[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2009, 9(1): 16-21(in Chinese).
- [6] 贾佳.秘鲁鱿鱼中氧化三甲胺热分解生成甲醛和二胺机理的初步研究[D].杭州:浙江工商大学,2009.
Jia J. The thermal conversion of trimethylamine oxide (TMAO) to formaldehyde and dimethylamine in jumbo squid (*Dosidicus gigas*)[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2009 (in Chinese).
- [7] 朱军莉.秘鲁鱿鱼内源性甲醛生成机理及其控制技术研究[D].杭州:浙江工商大学,2009.
Zhu J L. Study on the formation mechanism and control of intrinsic formaldehyde from squid (*Dosidicus gigas*)[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2009 (in Chinese).
- [8] Wang X S, Zhang J B, Wang L Y, et al. High response gas sensors for formaldehyde based on Er-doped In₂O₃ nanotubes[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(12): 1175-1180.
- [9] Fillion L, Henry C J K. Nutrient losses and gains during frying: a review[J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 1998, 49(2): 157-168.
- [10] No H K, Meyers S P, Prinyawiwatkul W, et al. Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: a review[J]. Journal of Food Science, 2007, 72(5): 87-100.
- [11] 任建敏.壳聚糖抗菌抗氧化活性及其在食品保鲜中应用[J].食品工业科技,2012,33(16):400-404.
Ren J M. Antimicrobial and antioxidative activities of chitosan and its application in food fresh-keeping[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(16): 400-404(in Chinese).
- [12] Latou E, Mexis S F, Badeka A V, et al. Combined effect of chitosan and modified atmosphere packaging for shelf life extension of chicken breast fillets[J]. LWT - Food Science and Technology, 2014, 55(1): 263-268.
- [13] Tripathi S, Mehrotra G K, Dutta P K. Chitosan based antimicrobial films for food packaging applications[J]. E-Polymers, 2008, 8(1): 1082-1088.
- [14] 杨胜平,谢晶,钱韻芳,等.壳聚糖复合保鲜剂涂膜与MAP保鲜“妃子笑”荔枝[J].食品科学,2013,34(8):279-283.
Yang S P, Xie J, Qian Y F, et al. Preservation of litchi with composite chitosan coating and modified atmo-

- sphere packaging[J]. Food Science, 2013, 34(8): 279-283(in Chinese).
- [15] 范林林, 李萌萌, 冯叙桥, 等. 壳聚糖涂膜对鲜切苹果贮藏品质的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 350-355.
Fan L L, Li M M, Feng S Q, *et al.* Effect of chitosan treatment on quality of fresh-cut apple during cold storage[J]. Food Science, 2014, 35(22): 350-355(in Chinese).
- [16] 李婷婷, 励建荣, 赵巍. 壳聚糖涂膜对冷藏美国红鱼品质的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 299-303.
Li T T, Li J R, Zhang W. Effect of chitosan coating on quality of refrigerated red drum fillets[J]. Food Science, 2013, 34(10): 299-303(in Chinese).
- [17] 位晓娟, 张长青, 顾其胜. 壳聚糖的性能、产品及应用[J]. 中国修复重建外科杂志, 2010, 24(10): 1265-1270.
Wei X J, Zhang C Q, Gu Q S. Properties, products, and applications of chitosan[J]. Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery, 2010, 24(10): 1265-1270(in Chinese).
- [18] 王美娜, 李苑新, 蔡兴. 羧甲基壳聚糖的性能及应用概况[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(1): 228-232.
Wang M N, Li Y X, Cai X. Performances and applications overview of carboxymethyl chitosan[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2015, 21(1): 228-232(in Chinese).
- [19] Wang J H, Wang L, Yu H J, *et al.* Recent progress on synthesis, property and application of modified chitosan: an overview[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 88: 333-344.
- [20] Oz F, Kızıll 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.
- [21] 赖海涛, 苏国成, 林加富. 乙酰丙酮分光光度法测定啤酒中甲醛含量[J]. 酿酒科技, 2012(6): 102-105.
Lai H T, Su G C, Lin J F. Determination of formaldehyde content in beer by acetylacetone spectrophotometry[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2012(6): 102-105(in Chinese).
- [22] Luks E, Kiss E, Kwast M, *et al.* Formaldehyde determination using the colorimetric method with acetylacetone. II. Formaldehyde determination in cosmetic emulsions and certain household products[J]. Roczniki Państwowe go Zakładu Higieny, 1994, 45(3): 215-219.
- [23] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.3-2010食品安全国家标准食品中水分的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
Ministry of Health, PRC. GB 5009.3-2010 National food safety standard determination of moisture in foods[S]. Beijing: China Standard Press, 2010 (in Chinese).
- [24] Li X M. Correlation analysis between measured values of the texture analyzer and scale values of sensory evaluation for food hardness[J]. Advanced Materials Research, 2011, 183-185: 882-886.
- [25] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.124-2016食品安全国家标准食品中氨基酸的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission, State Administration of food and Drug Administration. GB 5009.124-2016 Determination of amino acids in foods[S]. Beijing: China Standard Press, 2017 (in Chinese).
- [26] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.168-2016食品安全国家标准食品中脂肪酸的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission, State Administration of food and Drug Administration. GB 5009.168-2016 Determination of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid in foods[S]. Beijing: China Standard Press, 2017 (in Chinese).
- [27] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.268-2016食品安全国家标准食品中多元素的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission, State Administration of food and Drug Administration. GB 5009.124-2016 National food safety standard Determination of calcium, iron, zinc, sodium, potassium, magnesium, copper and manganese in foods for infants and young children, milk and milk products[S]. Beijing: China Standard Press, 2017 (in Chinese).
- [28] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.82-2016食品安全国家标准食品中维生素A、D、E的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission, State Administration of food and Drug Administration. GB 5009.82-2016 Determination of retinol and tocopherol in foods[S]. Beijing: China Standard Press, 2017 (in Chinese).

- [29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 4258-2015出口食品中水溶性维生素的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China . SN/T 4258-2015 Determination of water-soluble vitamins in foods for export[S]. Beijing: China Standard Press, 2016 (in Chinese).
- [30] 郑连英, 朱江峰, 孙昆山. 壳聚糖的抗菌性能研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(2): 22-24.
Zheng L Y, Zhu J F, Sun K S. Antimicrobial Activity of Chitosan[J]. Materials science and Engineering, 2000, 18(2): 22-24(in Chinese).
- [31] 廖爱琳, 吴晓萍, 易蜀婷, 等. 壳聚糖对金黄色葡萄球菌抑菌活性的研究[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(4): 40-43.
Liao A L, Wu X P, Yi S T, *et al.* Study on antimicrobial activity of chitosan against *Staphylococcus aureus*[J]. Food and Nutrition in China, 2011, 17(4): 40-43(in Chinese).
- [32] Roller S, Covill N. The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice[J]. International Journal of Food Microbiology, 1999, 47(1-2): 67-77.

Effects of chitosan on quality and formaldehyde formation in fried squid (*Dosidicus gigas*)

ZHU Yanhua¹, HUANG Ju^{1,2*}, CHEN Yuling¹, LUO Hongyu^{1,2}, XIE Chao^{1,2}, DENG Shanggui^{1,2}

(1. School of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;

2. Key Laboratory of Marine Health Hazard Research in Zhejiang Province,

Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

Abstract: In order to reduce nutrient loss and the formation of formaldehyde in the fried squid, 2 g/L of chitosan solutions (high molecular weight chitosan and carboxymethyl chitosan) were used to treat fresh *Dosidicus gigas* before baking at high temperature. The results showed that the formaldehyde content in the control group (pure water immersion), chitosan group and carboxymethyl chitosan group was 45.56, 4.79, and 8.30 mg/kg, respectively. There was highly significant difference between the chitosan group and the control group. In addition, aspartic acid, serine, proline, cystine, lysine, twelve acid, pentadecylic acid, seventeen acid, octadecenic acid (n=9) and octadecenic acid (n=6), octadecadienoic acid (n=6), eicosapentaenoic acid (n=9), eicosadienoic acid, eicosatetraenoic acid, eicosapentaenoic acid(EPA), docosapentenoic acid (n=3) and elements Mg, P, Mn and vitamin C content were higher than the control group, and the other nutrients also have better keep. Squid aspartate, serine, leucine, methionine, lysine, histidine, mecilenic acid, pentadecico aci, hexadecenoic acid (n=7), seventeen acid and eicosenoic acid (n=9), eicosadienoic acid, eicosatetraenoic acid, eicosapentaenoic acid (EPA) K, Mg, P and elements, Zn, Mn, Se and vitamin B in carboxymethyl chitosan group were higher than the control group, the other nutrients also have better keep. There was significant difference in nutrients between carboxymethyl chitosan group and control group. EPA, DHA, and amino acids can be maintained well in treated groups, especially better in high molecular chitosan group. It can be concluded that the two kinds of chitosan, especially the high molecular weight chitosan can significantly inhibit the formation of formaldehyde and can maintain the better quality and nutrients keep in squids during the baking process.

Key words: *Dosidicus gigas*; chitosan; formaldehyde; nutrients

Corresponding author: HUANG Ju. E-mail: 0305huahua@163.com

Funding projects: Zhejiang Natural Foundation Youth Fund (LQ15C200009); Zhejiang Ocean University Introduces Talents to Start Research Projects (21135012614); Zhoushan Science and Technology Project (2016C41003)