

发色剂在肉制品加工中的应用现状

李雷刚, 王 新, 张丽萍

(黑龙江八一农垦大学 食品学院, 大庆 163319)

摘 要: 亚硝酸盐等传统肉制品发色剂易产生致癌物质, 严重威胁着人类健康。开发新型发色剂成为肉制品加工业研究的重点。本文综述了新型发色剂的研究与应用现状, 并对传统发色剂的替代品问题进行了探讨。

关键词: 亚硝酸盐; 新型; 发色剂

The Application of Color Coupler in Meat Processing

LI Leigang, WANG Xin, ZHANG Liping

(Department of Food Science, HLJ August First Agriculture Land Reclamation University,
Daqing 163319, China)

Abstract: The traditional meat color coupler, nitrite easy to create blastomogen, to threaten homo-sapiens health seriously. The exploitation of color coupler to become emphasis of meat. The article reviewed the investigation and application of neotype color coupler, and approached the succedaneum of traditional color coupler.

Key words: nitrite; neotype; color couple

中图分类号: TS202 文献标识码: B 文章编号: 1001-8123(2009)02-0030-03

在肉制品加工过程中, 传统发色剂有硝酸钾、亚硝酸钾、硝酸钠、亚硝酸钠, 以及一些发色助剂如: L-抗坏血酸及其钠盐、异抗坏血酸及其钠盐、烟酰胺等。但自1954年Barnes和Magee发现亚硝胺二甲基的致癌性以来, 出于安全性考虑, FAO/WHO规定亚硝酸盐的日摄入量ADI值为8mg/60kg体重。因此, 传统肉制品发色剂在使用上有四点问题必须注意: 亚硝酸钠已导致急性中毒, 亚硝酸钠为致癌物质的前驱体, 亚硝酸钠有诱发淋巴系癌的可能性, 亚硝酸钠对微生物有变异原性作用。鉴于传统肉类发色剂的毒副作用, 开发毒害性小的肉制品发色剂已迫在眉睫。

1 传统发色剂的应用现状

1.1 亚硝酸钠

亚硝酸钠为白色或微黄色结晶或颗粒状粉末,

无臭、味微咸, 易吸潮, 易溶于水, 微溶于乙醇, 在空气中可吸收氧而逐渐变为硝酸钠。在腌渍肉类时, 硝酸盐或亚硝酸盐作为肉类的发色剂, 它们会在肉中还原性细菌的作用下生成亚硝酸, 而亚硝酸是致癌物质亚硝胺的前体, 在一定条件下, 亚硝酸根能与仲胺在胃中合成亚硝胺。过量的亚硝酸盐进入血液后, 可使正常的血红蛋白(二价铁)变成高铁血红蛋白(三价铁), 失去携氧的功能, 导致组织缺氧。

尽管亚硝酸钠存在很大的毒副作用, 但由于其较好的发色与抑菌作用, 作为一种重要的肉制品发色剂仍有着广泛的应用。我国规定: 本品可用于肉类罐头和肉制品, 最大使用量为0.15mg/kg, 残留量为以亚硝酸钠计, 肉类罐头不得超过0.05mg/kg, 肉制品不得超过0.03mg/kg。此外, 还规定亚硝酸盐可用于盐水火腿, 但应控制其残

收稿日期: 2008-10-20

作者简介: 李雷刚(1982-), 男, 硕士, E-mail: lileigang2002@163.com

通讯作者: 张丽萍

留量为70ppm。

1.2 硝酸盐

硝酸盐作为亚硝酸盐的氧化产物,其毒性主要是因为它在食物中、水或胃肠道,尤其是在婴幼儿的胃肠道中,易被还原为亚硝酸盐可以作为发色剂,其ADI为0~5mg/kg,我国规定:本品可用于肉制品,最大使用量为0.5/kg,其残留量控制同亚硝酸盐,应用范围不如亚硝酸盐广泛。

1.3 亚硝酸盐

亚硝酸盐的毒性作用参照亚硝酸盐,其ADI0~0.2mg/kg。

1.4 硝酸盐

硝酸盐的毒性作用参照亚硝酸盐,在硝酸盐中,本品毒性较强,其ADI为0~5mg/kg。本品可代替亚硝酸盐,用于肉类腌制,其最大用量同亚硝酸盐。

1.5 抗坏血酸和烟酰胺

用亚硝酸盐作为肉类的发色剂时,同时加入适量的L-抗坏血酸及其钠盐、烟酰胺作为发色助剂使用,抗坏血酸的使用量一般为原料肉的0.02%~0.05%,烟酰胺的用量为0.01%~0.02%,在腌制或斩拌时添加,也可把原料肉浸渍在这些物质的0.02%的水溶液中。

2 新型发色剂的应用现状

2.1 无硝血红蛋白发色剂的研究

曹稳根(1996)^[1]利用血红细胞加入氢氧化钠溶液提取血红素溶液加亚硝酸盐,在35℃下反应2~3h,冷却后以碱液中和,加入胰蛋白酶分解。18h后将酶灭活,即得到亚硝基血红素溶液。王远明(1998)以新鲜猪血为原料,分离血清,依次进行乙醇和乙酸等作防腐脱腥处理,在一定条件下加入烟酸、烟酰胺、TEA、抗坏血酸及葡萄糖等作发色及抗氧化处理制成浆状的无硝血红蛋白着色剂。张坤生(1999)^[2]等人在分离得到的血红蛋白中加入抗坏血酸,在pH值为5.90~6.00,通入N₂以排除空气,最后通入NO进行亚硝基血红蛋白色素的合成,但这种制备方法设备投入大、操作难、产生剧毒。马美湖(2001)得出亚硝基血红蛋白合成条件最佳组合pH值为6.2、NaNO₂用量为0.52%、异抗坏血酸钠为0.2%、尼克酰胺为0.1%等。孔保华(2002)^[3]用猪血中的血红素,将其与一定量的亚硝酸盐反应,经真空冷冻干燥合成制得腌肉色素(CCMP)。解万翠(2002)以猪血细胞为原料,探讨制备亚硝基血红蛋白的最佳pH值、护色剂比例和亚硝酸盐的添加量。杨锡洪(2005)^[4]以新鲜猪血为原料,选择与血

红蛋白中亚铁离子有很强的配位能力的配体,并结合糖基化处理来制备了一种新型无硝血红蛋白着色剂(NHP)。

2.2 亚硝基血红蛋白(HbNO)的研究

有研究报道直接利用亚硝酸盐和血红蛋白反应得到HbNO,这样不仅避免了有机溶剂的大量使用、剧毒的NO操作危险性,而且易操作控制。合成的色素溶液需经喷雾干燥制成粉末,由于HbNO对光热不稳定,干燥前需进行微胶囊化处理。RO Boyle 分别对亚硝基血红蛋白微胶囊化干燥工艺进行了研究,并且应用到无硝火腿中。研究发现:最适的微胶囊壁材是β-环糊精、变性淀粉N-Lok和麦芽糊精,其中β-环糊精是必不可少的。几种物质组成连续相,HbNO为分散相,二者混合后,在50000r/min高速均质机下均质,以氮气作雾化气体,进风温度120~165℃,出口温度92~135℃,喂料量4~7ml/min,经微胶囊化喷雾干燥的HbNO着色剂化学性质并没有改变^[5]。

2.3 植物发色剂

白菜、芜菁、萝卜、卷心菜、离芭、菠菜、胡萝卜、洋葱、土豆经水清洗后用机器切细,用压榨分离器得到的汁液在二重釜中煮沸约30分钟后,得到固形物为3%的深色澄清液。在这个澄清液中按比例分别加入抗坏血酸及其钠盐或氨基酸类(如:丙氨酸、白氨酸等和五碳单糖类(如:木糖、阿拉伯糖等)的混合助发色剂而调制发色剂,这个发色剂可以直接使用或冷冻、干燥喷雾成粉状贮藏。使用时把上述发色剂取9毫升,加6克食盐混合后添加到300克猪肉中,在冷藏库中放6天,取出加热后肉发色良好,与不加发色剂的肉呈显明对照(即不加发色剂的肉色不好)。

2.4 耐盐性乳酸菌

乳酸菌在腌制类食品中的作用是巨大的,肉类在添加耐盐性乳酸菌腌制后,发现不仅可以大大提高贮藏性能,而且发色良好,还因为加入乳酸菌而改变了腌制肉制品的风味。发色的方法是将耐盐性乳酸菌和pH值调节剂一起添加,耐盐性乳酸菌的浓度通常是0.1%~2%,并以0.2%~1%最佳,pH值调节剂以添加0.3%以上就可以使pH值稳定,然后将肉制品在耐盐性乳酸菌和pH值调节剂的溶液进行浸渍处理,此方法对于即席烹调肉、香肠和其他袋装肉制品都有很好的发色效果。有研究对维也纳小香肠进行浸渍试验,结果表明,在浸渍液中分别添加0.2%及0.4%类链球菌干燥菌体,经浸渍后取出风干,然后封装于无菌聚乙烯袋内进

行常温保藏,发现保藏后一周都没有发生腐败现象,且发色效果较好。

2.5 二亚硝基亚铁血红素

二亚硝基亚铁血红素(DNHF)是一种色素着色剂,通常认为是在加热时由肌肉色素、肌红蛋白和亚硝酸盐形成,它是腌肉制品发色的物质。因此,如果事先制备好DNHF,然后将它添加到肉中,就可以使肉产生腌制肉的特征性颜色。DNHF是从畜禽血液中红细胞提取出来的,它形成与肌红蛋白相同的亚铁(血红素)基团,经过两个步骤可获得大量的高纯度色素。在此腌制剂中加入三聚磷酸钠(STPP)、抗坏血酸、特丁基对苯二酚、丁基羟基茴香醚(BHA)、糖等效果会更好。通过对维也纳熏香肠经过DNHF腌制后表明,当用包膜封装的9.25mg DNHF/kg肉,7.5mg TBHQ/kg肉和占整批重量0.3%的聚磷酸钠(STPP)对加工香肠的肉进行腌制时,经对比发现,与50mg/kg亚硝酸钠腌制后的制品无显著差别。

2.6 酚类物质

酚类物质作为发色剂应用在肉制品中的研究较少,一般多与其它物质共同使用。

2.6.1 VE

VE是具有生物活性的 α -Tocopherol(α -生育酚)的总称,其中以 α -Tocopherol活性最强。 α -生育酚是防止高铁肌红蛋白形成的最有效的形式之一,其通过延缓脂肪氧化而间接发挥护色作用。Faustman等试验指出:当牛背最长肌中的VE含量达到3.0-3.3 $\mu\text{g/g}$ 时,VE对脂肪和肉色具有显著的稳定作用。畜禽的日粮中添加VE也能起到显著的护色效果。Mitsumoto等通过试验在肉中添加等量的外源性VE与在日粮中添加VE组做对照,结果表明:在日粮中添加VE组比对照组肉色更加稳定($p<0.05$)。影响牛肉质量的因素很多,VE对牛肉质量的影响目前公认的是延缓脂肪氧化,保持颜色稳定和增加持水性。脂肪组织的氧化直接影响肉的风味,煮制和绞碎的肉糜对脂肪氧化尤为敏感。颜色是影响牛肉可接受性的最主要因素之一,当高铁肌红蛋白的含量超过40%时,其可接受性大大降低,高铁肌红蛋白的氧化速度取决于多种因素:肌肉的种类、贮藏的温度、氧分压和气调包装、细菌污染程序、包装薄膜的透气率、光照以及脂肪氧化程度。目前VE的发色作用主要应用在猪肉、牛肉中。

2.6.2 苹果多酚

苹果多酚是苹果中所含多元酚类物质的通称,主要包括原花青素、绿原酸、儿茶素、表儿茶素、

根皮苷等。研究发现:苹果多酚具有多种生理活性,同时苹果多酚具有很强的抗氧化和抑菌能力,是一种优良天然食品抗氧化剂与防腐剂。由于肉色泽的变化不仅与肌红蛋白的化学状态有关,肉中脂肪的氧化也与肉色密切相关。孙承锋等研究了苹果多酚对透氧保鲜膜包装的鲜猪肉的色泽稳定性及脂肪氧化的影响。结果表明,苹果多酚能明显抑制肉中脂肪的氧化,并能提高鲜肉红色的稳定性,单独使用0.05%的苹果多酚,有较好的护色效果。苹果多酚与抗坏血酸或烟酰胺配合使用,抗氧化与护色效果明显增强,0.05%苹果多酚与0.05%烟酰胺配合使用可以使鲜肉在 5 ± 1 条件下贮藏7d后,仍保持稳定的鲜红色,同时TBA值为0.3mg/kg,挥发性盐基氮(TVB-N)值为14.7mg/100g,得出苹果多酚用在鲜肉护色中是可行的。

2.7 蛋黄粉

肉在腌渍时,添加一定量蛋黄粉能使肉制品色泽鲜艳,其发色机理被认为是蛋黄粉中的硫化氢(H_2S)具有和亚硝酸盐相似的功能,易于和肉制品中的肌红蛋白结合,产生增色效果。但是使用的蛋黄粉要求是冻干产品或喷雾干燥等瞬间干燥粉末,这样的蛋黄粉中含有大量 H_2S 。采用蛋黄粉末对肉制品进行发色处理,一般添加5%-15%的蛋黄粉末,一定量的食盐、抗坏血酸、砂糖、山梨糖醇等制成酸菜液,然后将肉在酸菜液中浸渍3-50h(一般为20-50h)。如以猪的大腿肉为原料生产火腿,添加肉重40%的酸菜液,酸菜液由9%蛋黄粉末、3%食盐、0.3%抗坏血酸、5%山梨糖醇和88%的水组成,经过40h的浸渍处理后在70 $^{\circ}\text{C}$ 煮沸,然后切成薄片,1h后同使用250mg NaNO_2 /kg肉按照常法制造的火腿相比,他们的发色效果基本接近,但 NO_2 的残留量为采用蛋黄粉末的残留量为0;而采用亚硝酸钠的残留量为35mg/kg。明显可以看出用蛋黄粉末进行腌制,具有较好的发色效果。

2.8 其他新型发色剂

现在国外已研究出一种新型的肉类发色剂,可以取代传统的硝酸盐或亚硝酸盐。发色后肉类呈现的颜色很好。这种新型发色剂是在五碳糖和碳酸钠组成的混合物中,再添加一定量的烟酸酞胺,就能完全得到与硝酸盐或亚硝酸盐相同的发色效果,并且还具有延缓肉类褪色的功能。这种新型肉类发色剂的具体成分和比例为:在每10千克的肉中加入碳酸钠20克,木糖80克,烟酞胺30克。其它如食盐、香料、糖的添加量与常法相同。

(下转第44页)

电击晕后发生血肿可能是由于初始阶段猪痉挛, 血压上升从而导致毛细管破裂。在电击晕系统中, 只有腰肉瘀血点和前肩肉瘀血斑显著地受猪的基因型影响。Velarde 等 (2001) 研究结果表明: 在同样的致晕条件下, 携带氟烷敏感基因的猪比不携带氟烷敏感基因的猪, 痉挛时肌肉活动程度更剧烈, 血压升高幅度更大。因此, 选育淘汰携带氟烷敏感基因猪可有效降低腰肉瘀血点和前肩肉瘀血斑的发生率。

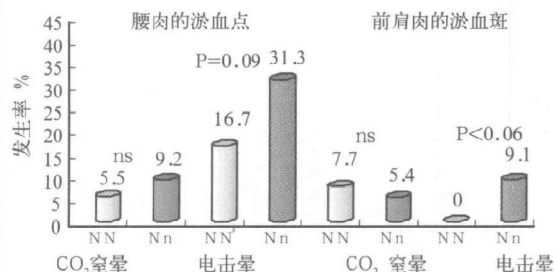


图2 按照致晕系统和氟烷敏感基因型区分, 腰肉的瘀血点和前肩的瘀血斑的分布 (%)

采用 CO₂ 窒晕, 比较两种不同基因型, 血肿发生率未发现有明显差别。尽管氟烷型基因可能是影响 PSE 肉的决定性因素, 兴奋阶段所观察到的两种不同基因型猪的肌肉反应并未影响胴体血肿的

发生率。

还有一点需要强调的是, Velarde 等 (2001) 试验中未发现前肩部、腰部和后腿部有断骨现象。正如 Velarde 等人 (2000) 所描述的一样, 无论携带氟烷敏感基因还是不携带氟烷敏感基因的猪, CO₂ 窒晕和三点电击晕能防止断骨。同时, 在仅头部电击晕中发生的断骨情况也未在头部 - 头部至胸部自动电击晕系统中发现。

2 结 论

综合国外研究结果, 不难发现, 与电击晕相比, CO₂ 窒晕能显著减少 PSE 肉发生率, 以及减少瘀血点和瘀血斑的发生率。另一方面, 采用 CO₂ 窒晕, 为了提高肉质, 必须通过遗传育种技术清除猪的氟烷敏感基因。由于采用电击晕观察到的 PSE 肉较多, 当不考虑氟烷敏感基因的影响时, 采用此系统, 肉质没有显著提高。熟睡型 CO₂ 窒晕方式目前已成为一种发展趋势。

引用: A.Velarde, M.Gispert, L.Faucitano, et al. Effects of the stunning procedure and the halothane genotype on meat quality and incidence of haemorrhages in pigs. Meat Science, 2001, 58: 313-319.

(上接第 32 页)

日本药品工业有限公司, 试验发现了一种新型的肉类助色剂。这种助色剂不仅具有原来靠传统的硝酸盐、亚硝酸盐作为发色剂而产生的良好的颜色, 而且还能使腌渍后肉中的亚硝酸根的残留物大幅度下降和防止肉类出现褪色的不良后果。这种新型肉类助色剂的成分和比例为: L - 抗坏血酸钠 20%, L - 谷氨酸钠 15%, 6 - 葡萄糖醛酸内酯 5%, 无水焦磷酸钠 4%, 多磷酸钠 3%。这种新型助色剂比单独使用 L - 抗坏血酸钠的效果好。添加量为原料肉重的 0.1 - 0.5%。

3 传统发色剂的替代品问题

亚硝酸盐不仅可使腌肉产生诱人的颜色, 更重要的是还可以抑制引起肉类变质的微生物生长, 特别是对肉毒梭菌有很强的抑制作用。除此以外, 亚硝酸盐还有抗氧化及增强风味的作用。尽管如此, 由于亚硝酸盐的安全性即致癌问题, 使其应用越来越受到限制, 全世界都在寻找理想的替代品。

目前人们使用的亚硝酸盐替代品有两类: 一类是替代亚硝酸盐的添加剂, Sweet (1991) 报道, 这

种替代物由发色剂、抗氧化剂 / 多价螯合剂和抑菌剂组成, 发色剂用的是赤鲜红, 抗氧化剂 / 多价螯合剂为磷酸盐 / 多聚磷酸盐, 抑菌剂用的是对羟基苯甲酸和山梨酸及其盐类; 另一类是在常规亚硝酸盐浓度下阻断亚硝胺形成的添加剂。

随着研究的不断深入, 亚硝酸盐等传统发色剂的替代问题正在逐步解决, 在色泽、风味、抑菌等方面取代传统发色剂。

参考文献

- [1] 曹稳根, 李卫华. 食品着色剂亚硝基血红素的研究[J]. 食品工业科技, 1997, (3): 7-9.
- [2] 张坤生, 任云霞. 亚硝基血红蛋白合成条件的优化及其特性[J]. 食品科学, 1998, 19(6): 3-6.
- [3] 孔保华, 陶菲. 腌肉色素制备工艺的研究. 食品科学, 2002 (8): 197-199.
- [4] 杨锡洪. 新型无硝血红蛋白着色剂的特性研究. 食品工业科技, 2005 (4): 148-151.
- [5] 王东, 李开雄. 无硝血红蛋白发色剂的研究进展[J]. 肉类工业, 2006, (9): 34-35.