

熏烤肉制品 熏烟成分及其有害成分的控制

李晓波

(内蒙古乌兰察布职业学院, 生物技术系, 内蒙古 乌兰察布市 012000)

摘要: 本文主要从当前备受关注的熏烤肉制品的主要成分及其安全问题出发, 阐述了熏烤肉制品中熏烟的主要成分及其有害成分的控制, 这对减少制品中产生致癌物, 关注广大人民的健康, 并对我们进一步研究熏烤肉制品及其安全性问题提供一定的理论依据。

关键词: 熏烤肉制品; 苯并[a]芘; 致癌性

Smoked Ingredients of Smoked and Roasted Meat Products and the Control of Harmful Ingredients

LI Xiaobo

(Inner Mongolia WuLanChaBu Vocational College, Biotechnology Department, Inner Mongolia
Wulanchabu 012000)

Abstract: This article mainly from current received the problems which are smoked ingredients and the safety of smoked and roasted meat products are paid attention. The smoked ingredients and harmful ingredients are introduced in this article, to reduced harmful ingredients, concerned about the health of people and provide the theoretical base for the study of smoked meat products and its safety.

Key words: benzo(a)pyrene; smoked and roasted meat products; cancerogenic property

中图分类号: TS201.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8123(2009)06-0037-05

0 引言

熏烤肉制品是指原料肉经腌制(有的还须煮制)后, 再以烟气、高温空气、明火或高温固体为介质干热加工而成的肉制品^[1]。它深受消费者的喜爱, 在我国肉制品体系中占有重要地位, 不同地区不同配方及不同的加工方法形成了难以计数的产品。

烟熏(Smoking)是肉制品加工的主要手段。许多肉制品特别是西式肉制品如灌肠、火腿、培根等均需经过熏烤, 肉制品经过烟熏, 不仅获得特有的烟熏味, 而且保存期延长^[2]。熏烤肉制品种类繁多, 如国外的西式生熏肉、烟熏肠、培根和中国传

统名吃——北京熏猪头肉、熏鸡、新疆熏马肉^[1]。

1 熏烟的成分

现在已在木材熏烟中分离出200种以上不同的化合物, 但这并不意味着熏烟肉中存在着所有这些化合物。熏烟的成分常因燃烧温度、燃烧室的条件、形成化合物的氧化变化以及其他许多因素的变化而有差异。熏烟中最常见的化合物为酚类、有机酸类、醇类、羰基化合物、烃类以及一些气体物质^[2]。

1.1 酚类

从木材熏烟中分离出来并经鉴定的酚类达20

种之多,其中有愈疮木酚(邻甲氧基苯酚)、4-甲基愈疮木酚、4-甲基愈疮木酚、邻位甲酚、间位甲酚、对位甲酚、4-丙基愈疮木酚、香兰素(烯丙基愈疮木酚)、2,5-二甲氧基-4-丙基酚、2,5-二甲氧基-4-乙基酚、2,5-二甲氧基-4-丙基酚^[2]。

在肉制品烟熏中,酚类有3种作用:①抗氧化剂作用;②对产品的呈色和呈味作用;③抑菌防腐作用。其中酚类的抗氧化作用对熏烟肉制品最为重要^[2]。

熏制肉品特有的风味主要与存在于气相的酚类有关。如4-甲基愈疮木酚、愈疮木酚、2,5-二甲氧基酚等。然而熏烟风味还和其他物质有关,它是许多化合物综合作用的效果。

1.2 醇类

甲醇(或木醇)是熏烟中最简单和最常见的一种。它是木材分解蒸馏中主要产物之一,故又称为木醇。熏烟中还含有伯醇、仲醇和叔醇等,但是它们常被氧化成相应的酸类。木材熏烟中醇的主要作用是挥发物质的载体^[3]。

1.3 有机酸类

熏烟组分中存在有含1-10个碳原子的简单有机酸,熏烟蒸汽相内为1-4个碳原子的有机酸类,常见的酸为蚁酸、醋酸、丙酸、丁酸和异丁酸;5-10个碳的长链有机酸附着在熏烟内的微粒上,有戊酸、异戊酸、己酸、庚酸、辛酸和癸酸^[2]。

1.4 羰基化合物

熏烟中存在有大量的羰基化合物。现已确定的有20种以上的化合物:戊酮-[2]、戊醛、丁酮-[2]、丁醛、丙酮、丁烯醛、乙醛、异戊醛、丙烯醛、异丁醛、丁二酮(双乙酰)、3-甲基丁酮-[2]、3,3-二甲基丁酮、4-甲基-3-戊酮、 α -甲基戊醛、顺式-2-甲基丁烯-[2]-醛^[1]、己酮-[2]、5-甲基糠醛、丁烯酮、糠醛、异丁烯醛、丙酮醛及其他^[2]。

同有机酸一样,它们存在于蒸汽蒸馏组分内,也存在于熏烟内的颗粒上。虽然绝大部分羰基化合物为非蒸汽蒸馏性的,但蒸汽蒸馏组分内有着非常典型的烟熏风味,而且还有羰基化合物形成的色泽。因此,对熏烟色泽、风味来说,简单短链化合物最为重要。

熏烟的风味和芳香味可能来自某些羰基化合物,但更可能来自熏烟中浓度特别高的羰基化合物,从而促使烟熏食品具有特有的风味。总之,熏烟的风味和色泽主要是由熏烟中蒸汽蒸馏成份所致。

1.5 烃类

从熏烟食品中能分离出许多多环烃类,其中有苯并[a]蒽(Benz[a]anthracene)、二苯并(a,h)蒽(Dibenz[a,h]anthracene)、苯并[a]芘(Benz[a]pyrene)、芘(Pyrene)以及4-甲基芘(4-methylpyrene)。在这些化合物中至少有苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽2种化合物是致癌物质,经动物试验已证实能致癌。波罗的海渔民和冰岛居民习惯以烟熏鱼作为日常食品,他们患癌症的比例比其他地区高得多的情况,进一步表明这些化合物有导致癌症的可能性。

虽然大多数烟熏食品中苯并[a]芘和二苯并(a,h)蒽的含量相当低,在烟熏羊肉和大马哈鱼中含量较高(每kg湿重各为1.3mg和2.1mg)。其他多环烃没有被证实会导致癌症的可能性。因此,在烟熏制品加工过程中,必须控制这两种致癌化合物的生成,使其含量尽可能低^[3]。

1.6 气体物质

熏烟中产生的气体物质如CO₂、CO、O₂、N₂、N₂O等,CO和CO₂可被吸收到鲜肉的表面,产生一氧化碳肌红蛋白,而是产品产生亮红色;氧也可与肌红蛋白形成氧合肌红蛋白或高铁肌红蛋白,但还没有证据证明熏制过程会发生这些反应。

气体成分中的NO可在熏制时形成亚硝酸胺,碱性条件有利于亚硝酸胺的形成。

2 烟熏的目的

烟熏的目的主要有:①赋予制品特殊的烟熏风味,增进香味;②使制品外观具有特有的烟熏色,对加有硝酸盐的肉制品促进发色作用;③脱水干燥,杀菌消毒,防止腐败变质,使肉制品耐储藏;④烟气成分渗入肉内部防止脂肪氧化^[2]。

2.1 呈味作用

烟气中的许多有机化合物附着在制品上,赋予制品特有的烟熏香味,如有机酸(蚁酸和醋酸)、醛、醇、酯、酚类等,特别是酚类中的愈疮木酚和4-甲基愈疮木酚是最重要的风味物质。

2.2 发色作用

熏烟成分中的羰基化合物可以和肉蛋白质或其他含氮物中的游离氨基发生美拉德反应;熏烟加热促进硝酸盐还原菌增殖及蛋白质的热变性,游离出半胱氨酸,从而促进一氧化氮色素原形成稳定的颜色;受热有脂肪外渗起到润色作用。

烟熏和蒸煮常相辅并进,在热的影响下,有利于形成稳定的腌肉色泽。烟熏将促使许多肉制品

表面形成棕褐色,其色泽常随燃料种类、熏烟浓度、树脂含量、温度和表面水分而不同。如用山毛榉燃料,肉呈金黄色;如用赤杨、栎树,肉呈深黄或棕色。肉表面干燥时色淡;潮湿时色深。温度较低,肉呈淡褐色;温度较高,呈深褐色。

2.3 杀菌作用

熏烟中的有机酸、醛和酚类杀菌作用较强。有机酸可与肉中的氨、胺等碱性物质中和,由于其本身的酸性而使肉酸性增强,从而抑制腐败菌的生长繁殖。醛类一般具有防腐性,特别是甲醛,不仅具有防腐性,而且还与蛋白质或氨基酸的游离氨基结合,使碱性减弱,酸性增强,进而增加防腐作用;酚类物质也具有弱的防腐性。

熏烟的杀菌作用较为明显的是在表层,经熏制后产品表面的微生物可减少至1/10。大肠杆菌、变形杆菌、葡萄球菌对熏烟最敏感,3h即死亡。只有霉菌及细菌芽孢对熏烟的作用较稳定。以波罗尼亚(Bologna)肠为例,将肠从表层到中心部分切成14-16mm厚度,对各层进行分析,结果酚类在表面附着显著,愈接近中心愈少,酸类则相反;碳水化合物仅表层浓,从第二层到中心部各层浓度差异不显著(见表1),直径粗的肠和大的肉制品如带骨火腿,微生物在表面被抑制,而中心部位可能增殖。

表1 波罗尼亚香肠中酚类、碳水化合物及酸类的分布

区分	酚类/(mg/100g)	碳水化合物/(mg/100g)	酸类/(mg/100g)
1(表层)	3.70	1.38	4.47
2	2.04	1.17	5.48
3	1.41	1.23	5.51
4	1.02	1.06	6.58
5	0.78	1.09	—
6	0.43	1.22	—
7	0.26	1.24	—
8(深层)	0.12	1.05	—

2.4 脱水干燥作用

肉制品烟熏的同时也伴随着干燥。因为在肉制品的烟熏工艺中,事先要进行干燥,使制品表面脱水,抑制细菌的发育,同时在烟熏的过程中利于烟气的附着和渗透。烟熏和干燥都是加温过程,两者复合作用使制品蛋白质凝固和水分蒸发而有一定硬度,组织结构致密,质地良好。烟熏温度高则硬度大,在20-80℃的温度范围内重量损失低温比高温好,烟熏时,高温可以促进组织酶的活性,使制品产生一定的风味^[4]。

2.5 抗氧化作用

熏烟成分(如酚)具有抗氧特性,故能防止制

品腐败。烟熏脂肪可产生高稳定的抗氧化性能。烟熏后抗氧成分存在于制品表面,中心并无抗氧化剂^[3]。有人曾用煮制的鱼油试验,通过烟熏与未经烟熏的产品在夏季高温下放置12d,测定它们的过氧化值,结果经烟熏的为2.5mg/kg,而非经烟熏的为5mg/kg,由此证明熏烟具有抗氧化能力^[2]。

3 熏烟中的有害成分及控制

在熏烟中含有有害成分已被许多事实所证实,如清扫烟囱的工人特别容易引起皮肤癌,吸烟过多的人容易得肺癌,冰岛人过多地食用熏鱼而胃癌的发病率高。烟熏法在食品中具有杀菌防腐、抗氧化、及增进食品色、香、味品质的优点,因而在肉类、鱼类食品中广泛应用。但如果采用的工艺不当,烟熏法会使烟气中的有害成分(特别是致癌成分)污染食品,危害人体健康。如熏烟生成的木焦油被视为致癌的危险物质;传统烟熏方法中多环芳香类化合物易沉积或吸附在腌肉制品表面,其中3,4-苯并芘及二苯并蒽是两种强致癌物质。

烟熏食品还发现有亚硝胺(Nitrosamines)这种致癌物,除了腌制时添加物能使之污染亚硝胺外,熏烟也可能引起亚硝胺的形成。一氧化氮与食品表面的仲胺(Secondaryamines)直接发生反应或间接反应于食品表面形成亚硝酸盐或硝酸盐,气相中一氧化二氮的存在亦能使烟熏食品中亚硝胺与亚硝酸盐增加。

3.1 烟熏食品中3,4-苯并芘含量及分布情况

用荧光分析法对国内若干烟熏食品中3,4-苯并芘的含量进行了测量,其结果如表2所示。

表2 烟熏食品中3,4-苯并芘含量

试样名称	3,4-苯并芘含量(ppb)
油浸烟熏鳗鱼	0.94-2.70
油浸烟熏鱼片(带鱼)	0.97-1.38
培根	0.55
腊肉	0.11-2.1
猪肉香肠(罐头)	0.12-0.44
腊肠	0.22-0.77
香肠	1.20-2.90
红肠	24.5
熏牛肉	0.78

由表2中可看出,尽管都是用传统的烟熏方法熏制的食品其3,4-苯并芘含量的差异是很大的,因此只要能加以管制,控制好烟熏的条件,把烟熏食品中3,4-苯并芘的含量控制在1ppb以下不是不

可能的。

为了证明产品是因为烟熏而污染上了 3, 4- 苯并芘, 对某些品种的原料、半成品和成品中 3, 4- 苯并芘的含量进行了测定。从表 3 中可知, 烟熏后的确使产品污染了 3, 4- 苯并芘。

表 3 烟熏对食品污染 3, 4- 苯并芘的影响

试样名称	3, 4-苯并芘含量 (ppb)	备注
鲜鳗鱼	0.18	
	0.18	热风干燥
鳗鱼半成品	0.38	烟熏半小时
	0.53	烟熏后热风干燥
鳗鱼成品	0.94	加花生油
花生油	2.55	精炼过
豆干白坯	0.25	
熏干	0.75	烟熏十分钟

3.2 3, 4- 苯并芘的控制方法

3.2.1 熏烟过滤技术

传统的焖烧生烟法不可避免地使熏烟中含有 3, 4- 苯并芘。为了防止 3, 4- 苯并芘污染熏制品, 在熏制前可以采用一些方法去除熏烟中的 3, 4- 苯并芘, 这就要改变传统的烟熏室。由外室生烟, 在熏烟被引入烟熏室前以粗棉花或钢毛加以过滤; 或以静电沉淀法加以去除, 或以冷却方法使其冷凝去除。

3.2.2 控制发烟温度

发烟温度直接影响 3, 4- 苯并芘的形成, 发烟温度低于 400℃时有极微量的 3, 4- 苯并芘产生。但熏烟中的有用成分如酚类、羰基化合物和有机酸等的生成与烟熏温度有关。由表 4 中所示, 温度在 380℃时, 酚类、羰基化合物和有机酸等的生成量是较少的, 而在 600℃时各种有用成分的含量达到最高, 超过 600℃时又渐渐减少。为了使熏烟中含有尽量多的有用成分和相对少的 3, 4- 苯并芘, 一般使用 400 — 600℃的生烟温度较为合理。

表 4 焖烧生烟温度与烟中酚类、羰基化合物、有机酸含量的关系

生烟温度 (℃)	总酚类 (mg/100g木屑)	总羰基化合物 (mg/100g木屑)	总有机酸 (mg/100g木屑)
380	998	9996	2506
600	4858	14952	6370
760	2632	7574	2996

3.2.3 湿烟法

用机械的方法把高热的水蒸气和混合物强行

通过木屑, 使木屑产生烟雾, 并将之引进烟熏室, 同样能达到烟熏的目的, 而又不会产生污染制品的苯并芘^[2]。

3.2.4 使用液熏液

传统的烟熏法虽然可以采取一些措施减少熏烟中的苯并(a)芘, 但制作烟熏室、花费时间、浪费劳力、不能连续化生产等因素使得产品成本高、价格贵。此外, 产品质量的管理也较难, 排烟也会引起环境污染。为此, 使用液体烟熏液来熏制食品以取代传统的烟熏加工方法将成为今后的发展趋势。液体烟熏液以天然植物(如枣核、山楂核等)为原料, 经干馏、提纯精制而成, 主要用于制作各种烟熏风味肉制品、鱼、豆制品、酱油、醋及调味料等。与传统烟熏相比, 利用液体烟熏液熏制出来的产品苯并(a)芘等致癌物质的含量甚微, 且保持了传统熏制食品的风味, 是值得提倡和推广的一种烟熏技术。White Stevenson 自上世纪 70 年代初期也致力于发展烟熏液的制备, 现已成功地配制了一系列的烟熏液, 可分别适用于腊肉、火腿、家禽肉制品、各种鱼类制品、搅碎肉的产品、干酪、点心类食品等^[5]。目前, 世界上先进国家生产的熏制食品中, 基本上都采用液熏技术, 如美国 90% 的烟熏食品由液熏法加工, 产品主要有熏肉、熏香肠和熏制鲑、鲱、鳕、鲈、带鱼、沙丁鱼、金枪鱼、三文鱼及柔鱼类、贝类等, 烟熏液的用量每年达 10000t; 日本年用量达 700t^[6]。国产天然熏液于 1984 年开始研制, 1987 年全国食品添加剂标准化技术委员会审定为允许使用的食品用香料, 已在肉制品、鱼制品、禽制品、饮料、调味品等方面得到了日益广泛的应用。

3.2.5 隔离保护法

3, 4- 苯并芘分子比烟气成分中其他物质的分子要大的多, 而且它大部分附着在固体微粒上, 对食品的污染部位主要集中在产品的表层, 所以可采用过滤的方法, 阻隔 3, 4- 苯并芘, 而不妨碍烟气有益成分渗入制品中, 从而达到烟熏目的。有效的措施是使用肠衣, 特别是人造肠衣, 如纤维素肠衣, 对有害物质有良好的阻隔作用。

总之, 传统工艺熏制的食品, 通常都含有多环芳烃, 冰岛人因过多地食用熏鱼而胃癌的发病率高, 现在已知熏烟中的 3, 4- 苯并芘是强致癌物, 严重危害人们的健康, 已引起广大消费者的关注。因此, 烟熏食品中有害成分的控制势在必行, 更加深入的研究防治技术将具有更重要及其更为深远的意义。

参考文献

- [1] 展跃平.肉制品加工技术[M].化学工业出版社, 2006.
- [2] 周光宏,张兰威,李洪军,马美胡.畜产食品加工学[M].中国农业大学出版社,2002.
- [3] 操时树.烟熏肉制品及其安全性检测[J].肉类工业,1996(2):13-14.
- [4] 浮吟梅,吴晓彤.肉制品加工技术[M].化学工业出版社,2008.
- [5] 张旦民.烟熏食品及消除3,4-苯并芘的技术[J].食品科学,1983(4):36-39.
- [6] 余和平.液体烟熏香味料及其在食品工业中的应用[J].食品与机械,2000(5):29-30.
- [7] 邹志武,宋广涛.熏烤对制品质量的影响[J].肉类工业,2000(4):22-24.
- [8] 王绪卿.熏烤肉中多环芳烃多组分分析[J].卫生研究,1991(2):29-34.
- [9] 黄靖芬,李来好等.烟熏食品中苯并(a)芘的产生机理及防止方法[J].2007(7):67-70.
- [10] 李振民,汪秋宽.沙丁鱼和鲱鱼的熏制加工研究[J].水产科学.1996,15(4):18-20.
- [11] 陶顺兴,陶桂全.食品中苯并(a)芘简易快速测定方法的研究[J].食品科学,1995,16(5):48-51.