



国家重点图书

食品加工过程安全控制丛书

Safety Control in Food Processing Series



食品热加工过程 安全原理与控制

**Principle and Safety Control in
Thermal Processing of Food Production**

李琳 苏健裕 李冰 徐振波 编著



化学工业出版社



“十三五”
国家重点图书

食品加工过程安全控制丛书
Safety Control in Food Processing Series



食品热加工过程 安全原理与控制

Principle and Safety Control in
Thermal Processing of Food Production

李琳 苏健裕 李冰 徐振波 编著



化学工业出版社

·北京·

本书是按照“什么是食品加工，食品热加工存在哪些安全问题，这些安全问题应当如何去解决”这样一条主线进行编写的。从绪论开始便贯彻这一主线，总述了整本书的主题框架和思路。第2章主要介绍了现代食品加工体系中的传统与新型热加工的方式、原理、应用，第3、4章详细论述了食品热加工过程中的三种典型化学反应（美拉德反应、焦糖化反应和抗坏血酸引起的褐变反应）和其中产生的化学危害物（晚期糖基化终末产物、丙烯酰胺、杂环胺、苯并芘等），即交代了食品热加工过程中存在哪些安全隐患。第5章针对第4章中涉及的食品热加工过程中产生的化学危害物，阐述了各种化学危害物的检测技术，为食品加工过程中的实际应用提供参考。由于解决食品热加工中的食品安全问题是一个关系重大的综合性难题，因此编者在第6章着重介绍了发达国家关于食品安全问题所制定的相关标准和安全体系，为我国食品安全法规、体系的完善提供相应的参考。

本书可作为从事食品科学、食品工程、粮油加工、食品检验、卫生检验、外贸商检等相关工作人员的参考书。亦可作为农业、食品、生物、环境等各学科方向的有关研究人员、专业技术工作者、食品监督检验和管理人员及相关专业院校师生的参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

食品热加工过程安全原理与控制 / 李琳等编著. —北京：
化学工业出版社，2016.10
国家出版基金项目
“十三五”国家重点图书
(食品加工过程安全控制丛书)
ISBN 978-7-122-28089-3

I. ①食… II. ①李… III. ①食品加工-生产过程
控制 IV. ①TS205

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 219697 号

责任编辑：赵玉清

文字编辑：周 倩

责任校对：王素芹

装帧设计：尹琳琳

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 16^{3/4} 字数 258 千字 2017 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：68.00 元

版权所有 违者必究



《食品加工过程安全控制丛书》 编委会名单

主任委员：陈 坚

副主任委员：谢明勇 李 琳 胡小松 孙远明 孙秀兰
王 硕 孙大文

编委会委员：（按汉语拼音排序）

陈 芳	陈 坚	陈 奕	陈 颖	邓启良
邓婷婷	方 芳	胡松青	胡小松	雷红涛
李 冰	李 昌	李 琳	李晓薇	李 耘
刘英菊	聂少平	皮付伟	尚晓虹	申明月
石吉勇	苏健裕	孙大文	孙秀兰	孙远明
王俊平	王 盼	王鹏璞	王 娉	王 硕
王周平	吴 青	吴世嘉	肖治理	谢明勇
辛志宏	熊振海	徐 丹	徐小艳	徐振波
徐振林	杨艺超	袁 媛	张银志	张 英
张继冉	钟青萍	周景文	邹小波	

本书针对人们对于食品安全的重视程度日益提高的社会情况，并按照国家973项目“食品加工过程组分结构变化及危害物产生机理”的要求编写而成，是一本有关食品热加工过程中化学安全与控制技术的、科研性较强的专著。

本书是按照“什么是食品加工，食品热加工存在哪些安全问题，这些安全问题应当如何去解决”这样一条主线进行编写的。从绪论开始便贯彻这一主线，总述了整本书的主题框架和思路。第2章主要介绍了现代食品加工体系中的传统与新型热加工的方式、原理、应用，传统加热方式主要包括热烫、烘焙、煎炸及水煮等，新型加热方式主要包括微波加热、红外加热、欧姆加热及挤压等。第3、4章详细论述了食品热加工过程中的三种典型化学反应（美拉德反应、焦糖化反应和抗坏血酸引起的褐变反应）和其中产生的化学危害物（晚期糖基化终末产物、丙烯酰胺、杂环胺、苯并芘等），即交代了食品热加工过程中存在哪些安全隐患。同时在技术层面系统详述了解决这些隐患的途径，为实际生产中的操作提供理论支持和指导。这两章是本书的精华所在，特别是在美拉德反应机理、反应中化学危害物的生成机理、抑制技术方面，编者发挥所在科研团队的优势，加入了许多相关学科发展的新概念、新理论和新成果，为本书的一大特色。第5章针对第4章中涉及的食品热加工过程中产生的化学危害物，阐述了各种化学危害物的检测技术，为食品加工过程中的实际应用提供参考。由于解决食品热加工中的食品安全问题是一个关系重大的综合性难题，因此编者在第6章着重介绍了国外发达国家关于食品安全问题所制定的相关标准和安全体系，为我国食品安全法规、体系的完善提供相应的参考。

本书编者以国内外前人研究成果和所在科研团队的研究进展为基础，增加了大量相关学科发展的新概念、新理论和新成果，所述的许多内容为食品学科国际上的研究热点和难点问题。此外编者发挥所在科研团队的特色优势，将

美拉德反应的机理和其中化学危害物生成机理、抑制技术作为本书的一大特色，详加论述。

限于编者的水平和所述内容本身的前瞻性，书中疏漏与不妥之处敬请读者批评指正。

编著者

2016年3月于华南理工大学

目录

CONTENTS

1 绪论

1.1 食品加工工业	2
1.2 食品加工方式的分类	2
1.2.1 食品热加工	2
1.2.2 食品非热加工	4
1.2.3 新型热加工方式的发展	5
1.3 热加工与食品安全	6
1.3.1 有毒有害化学物质	6
1.3.2 微生物	10
1.4 食品热加工中危害物的检测	10
1.4.1 样品前处理	11
1.4.2 危害物检测	12
1.5 食品热加工的安全性控制	14
参考文献	15

2 食品热加工方式

2.1 传统热加工方式	18
2.1.1 食品传统热加工原理	18
2.1.2 热烫	22
2.1.3 煎炸	23
2.1.4 烘焙	25
2.1.5 水热处理（水煮）	28
2.2 新型热加工技术	29
2.2.1 微波加热	29
2.2.2 红外加热	34

2.2.3 欧姆加热	36
2.2.4 挤压	38
2.3 食品热加工对食品品质的影响	42
2.3.1 质地	42
2.3.2 味道、风味和香味	42
2.3.3 色泽	42
2.3.4 食品的营养特性	43
2.4 食品热加工中的微生物安全性	44
2.4.1 食品污染源和途径	44
2.4.2 食源性致病微生物	46
2.4.3 食品热加工对微生物的控制	53
2.5 热加工食品产品货架期和安全性的确定	55
参考文献	56

3

食品热加工过程中的典型化学反应

3.1 美拉德反应	60
3.1.1 美拉德反应发展简介	60
3.1.2 美拉德反应机理	63
3.1.3 美拉德反应的影响因素	72
3.1.4 美拉德反应对食品品质的影响	77
3.2 焦糖化反应	82
3.2.1 焦糖化反应简介	82
3.2.2 焦糖化反应机理	83
3.2.3 焦糖化反应影响因素	85
3.2.4 焦糖化反应对食品品质的影响	86
3.3 抗坏血酸引起的褐变反应	86
3.3.1 抗坏血酸反应产生色素原理	87
3.3.2 抗坏血酸引起的褐变反应对食品品质的影响	88
参考文献	89

4.1 晚期糖基化终末产物	94
4.1.1 晚期糖基化终末产物概述	94
4.1.2 食品热加工过程中晚期糖基化终末产物的形成机制	100
4.1.3 食品热加工过程中晚期糖基化终末产物的安全控制	101
4.2 丙烯酰胺	103
4.2.1 丙烯酰胺概述	103
4.2.2 食品热加工过程中丙烯酰胺的形成机制	111
4.2.3 控制食品中丙烯酰胺的方法	116
4.3 N-亚硝基化合物	120
4.3.1 N-亚硝基化合物概述	120
4.3.2 食品热加工过程中 N-亚硝基化合物的形成机制	124
4.3.3 食品热加工过程中 N-亚硝基化合物的安全控制	127
4.4 萍并 [a] 芘	129
4.4.1 萍并 [a] 芘概述	129
4.4.2 食品热加工过程中萍并 [a] 芘的来源与形成机制	130
4.4.3 食品热加工过程中萍并 [a] 芘的安全控制	132
4.5 杂环胺	133
4.5.1 杂环胺概述	133
4.5.2 食品中杂环胺的含量	136
4.5.3 杂环胺的形成机制	138
4.5.4 杂环胺形成的影响因素	141
4.5.5 杂环胺形成的控制措施	143
4.6 羟甲基糠醛	145
4.6.1 羟甲基糠醛概述	145
4.6.2 食品热加工过程中羟甲基糠醛的形成机制	146
4.6.3 食品热加工过程中羟甲基糠醛的安全控制	151
4.7 油脂氧化过程中的危害物以及其他危害物	154
4.7.1 反式脂肪酸	154

4.7.2 丙烯醛	161
4.7.3 油脂氧化物	164
参考文献	170

5

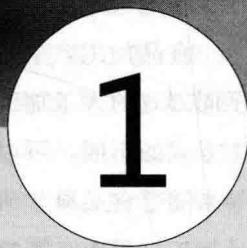
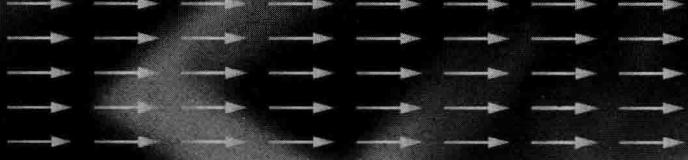
食品热加工过程中化学危害物的检测技术

5.1 食品热加工过程中化学危害物前处理技术	182
5.1.1 固相萃取	183
5.1.2 固相微萃取	185
5.1.3 凝胶渗透色谱	186
5.1.4 膜萃取	188
5.1.5 加速溶剂萃取	188
5.1.6 微波辅助萃取	189
5.1.7 超临界流体萃取	190
5.1.8 化学衍生化技术	191
5.2 食品热加工过程中化学危害物常用检测技术	194
5.2.1 薄层色谱检测技术	195
5.2.2 气相色谱检测技术	199
5.2.3 高效液相色谱检测技术	202
5.2.4 色谱-质谱检测技术	205
5.2.5 酶联免疫吸附检测技术	209
5.2.6 其他先进检测技术	211
5.3 食品热加工过程中典型化学危害物检测技术	212
5.3.1 晚期糖基化终末产物检测技术	212
5.3.2 N-亚硝基化合物检测技术	217
5.3.3 杂环胺检测技术	218
5.3.4 丙烯酰胺检测技术	222
5.3.5 苯并 [a] 芘检测技术	223
5.3.6 羟甲基糠醛检测技术	225
5.4 小结	228

6

食品热加工过程安全控制

6.1 食品热加工过程安全控制的意义	236
6.1.1 食品热加工过程中的质量安全问题	236
6.1.2 过程控制对食品热加工过程的质量安全的重要性	237
6.2 食品热加工过程安全控制的主要技术	240
6.2.1 食品热加工过程安全控制的现状	240
6.2.2 食品加工过程安全控制相关技术	244
参考文献	252
索引	255



绪论

1.1 食品加工工业

民以食为天，食品是人类获得营养、维持生命的必需品。食品工业作为我国的支柱产业，与农业、工业有着密切关系，是关系国计民生的生命产业之一，是国家经济发展水平和人民生活质量的重要指标。饮食结构和食品工业化程度反映了人民生活质量及国家文明程度。据国家统计局的最新数据显示，我国食品工业产值在 2014 年第一季度突破 2.28 万亿元，同比增长 16.5%，预计今年增长速度不低于 10%（金征宇等，2014）。

食品加工，是指对各种直接来源于农、林、牧、渔业产品的食物原料进行不同方式的人工加工，从而获得食物终产品的过程（秦文等，2011）。根据加工方式的不同，可以分为食品热加工和食品非热加工（王允圃等，2011）。近年来随着食品科学的研究深入，越来越多的有毒有害化学物质被报道于多种食品加工过程中，严重影响食品的安全性，给我国人民的生命和健康造成重大危害和威胁，也对国民经济造成重大损失。食品安全问题被列为继人口、资源、环境之后的第四大社会问题，尤其是如何在食品热加工过程中进行安全性控制，成为食品加工工业中急需解决的难题。

1.2 食品加工方式的分类

1.2.1 食品热加工

传统食品热加工目的以加热杀菌为主，加热杀菌（杀菌钝酶）技术有诸多优点，在食品加工工业上应用了近 300 年（Heldman D R et al, 2001）。食品热加工过程涉及质量传递和热量传递，前者在热处理中不可避免，是造成营养损失的一个重要因素；后者则是热加工的重要目的，通过热传递使食品由生变熟，并提供食品特有的风味。传递过程的好坏、热量传递系数的高低，以及热处理体系的黏度高低均影响热量传递及质量传递的效率（Fellows P J, 2006）。

传统的食品热加工方式包括烹饪、焙烤、油炸、热烫、挤压、灭菌等处理方式。烹饪是从膳食的艺术角度对食品作加工处理，使食物获得更好的色、

香、味，不但提高食用的满足感，而且能让食物营养更易为人体吸收。焙烤，又称为烘烤、烘焙，指在物料燃点之下通过干热的方式使物料脱水变干变硬的过程。烘焙是面包、蛋糕类产品制作不可缺少的步骤，通过烘焙后淀粉产生糊化、蛋白质变性等一系列变化后，面包、蛋糕达到熟化；除提供食品的风味外，烘烤和焙烤可以通过杀灭微生物和降低水分活度起到防腐的作用。油炸指将食品置于热油中，食品表面温度迅速升高使水分汽化，表面出现一层干燥层后水分汽化层便向食品内部迁移。当食品的表面形成一层干燥层，其表面温度升至热油的温度，而食品内部的温度逐渐趋向 100℃ (Capuano E et al, 2009)。传热的速率取决于油温与食品内部之间的温度差及食品的热导率，传热的主要目的是用来改变食品风味和口感，同时也能通过高温处理（超过 100℃）破坏微生物和酶及降低食品表面水分活度来获得防腐效果。在家庭饮食中，油炸食品一般能存放更久。煎炸食品的货架期长短主要取决于食品内部的含水量，包括内部湿润的食品，在储存过程中水分和油的迁移，其货架期相对较短。经过煎炸被干燥得更彻底的食品如炸马铃薯条等货架期可长达 12 个月，其品质通过包装材料的栅栏性能和正常的存储条件来保持 (张国治, 2005)。热烫处理的首要目的是纯化食品中特定的酶，获得贮藏的稳定性，以免有些酶在冷藏、冻藏或脱水食品中保持其活性；其次，热烫处理足以减少微生物的营养细胞，杀死部分微生物，尤其是那些残留在产品表面的微生物，同时热烫可去除水果或蔬菜细胞间的空气，对罐藏制品，在密封前这一处理对食品保存较为有利；最后，热烫可增强大部分水果和蔬菜的色泽 (秦文等, 2011)。食品挤压加工技术是集混合、搅拌、破碎、加热、蒸煮、杀菌、膨化及成型等为一体的高新技术，该技术在我国应用时间不长，但由于其具有显著特点而迅速得到推广应用。随着对挤压机理研究的不断深入和新型挤压设备的研制开发，用挤压法加工高效节能、富含营养、风味多样化和美味化、食用方便的新型食品已成为我国食品工业在今后相当长一段时期内的发展重点 (戴宁等, 1998)。杀菌技术是以杀死微生物为目的的热加工方式，以食品原料、加工品为对象，通过对引起食品变质的主要因素——微生物的杀菌及除菌，达到食品品质稳定化，有效延长食品的保质期，并降低食品中有害细菌的存活数量，避免活菌的摄入引起人体（通常是肠道）感染或预先在食品中产生的细菌毒素导致人类中毒。根据要杀灭的微生物分为巴氏杀菌和商业杀菌。巴氏杀菌

较温和，处理温度在 100℃以下，牛奶的巴氏杀菌为 62~65℃、30 min。巴氏杀菌可以使酶失活，并破坏食品中热敏性微生物和致病菌。商业杀菌是一种较强烈的杀菌方式，以杀灭所有致病菌、腐败菌和大部分微生物为目的的热处理方式，但同时对食品营养成分破坏较大。商业杀菌处理无法保证食品完全无菌，一些处于休眠期的微生物仍然存在，在正常存储情况下不会生长繁殖。主要杀菌技术包括低温加热杀菌、高温杀菌和超高温加热灭菌（Fellows P J, 2006）。

1.2.2 食品非热加工

食品非热加工是一门新兴的食品加工技术，包括超高压处理、高压脉冲电场、高压二氧化碳、电离辐射、脉冲磁场等方法，主要应用于食品的杀菌与钝酶（王允圃等，2011）。与热力杀菌相比，非热加工对食品特别是热敏性食品的色、香、味、功能性及营养成分等具有很好的保护作用，能够在很大程度上保证食品原有的新鲜度，确保食品的质量。各种非热加工方式分述如下。

(1) 高压脉冲电场 (pulsed electric fields, PEF) 该技术是一种非热处理技术，具有处理时间短、温升小、能耗低和杀菌效果明显等特点，成为近几年来国内外研究的热点之一。早在 1967 年，英国学者就发现 25 kV/cm 直流脉冲能有效致死营养细菌和酵母菌。20 世纪 80 年代后期以来，美国、日本等发达国家研究比较活跃，并制造了成套的技术设备。近几年来，我国已有几所大学和研究机构设计了自己的高压脉冲装置，并进行了相关研究，如吉林大学、华南理工大学和江南大学等。

(2) 振荡磁场 由于磁场影响物质移动方向，进而改变微生物生长和繁殖。磁场的作用是促进 DNA 合成，把生物分子和生物膜的方向转成平行或垂直于磁场方向，并能通过改变穿过质膜的离子的移动，改变细胞繁殖率。毒性细胞放入振荡磁场后，数目大大减少，实际应用是癌症的治疗。

(3) 光脉冲 该技术是一种食品冷保鲜方法，利用广谱“白”光的密集、短周期脉冲进行处理，主要用于包装材料表面、包装和加工设备、食品、医疗器械以及其他物质表面杀菌或用来减少微生物数目。光脉冲的使用可以减少甚至不再需要化学灭菌剂和保鲜剂。

(4) 食品辐射 该技术利用原子能射线的辐射能量对食品及其他加工产

品进行杀菌、杀虫、抑制发芽、延迟后熟等处理，借以延长食品保藏期。目前辐照保藏的食品种类还不是十分普遍，主要应用在以下几个方面：①香辛料杀菌，包括汤料包杀菌；②抑制马铃薯、洋葱等发芽；③干制品，如核桃等杀虫；④药材、药物杀菌杀虫；⑤其他物品辐照用途，如材料改性、育种、木制文物养护、档案资料保存等。

1.2.3 新型热加工方式的发展

近年来，食品热加工技术加速发展，各种相关研究成果大为增加，为食品热加工的发展提供强大的科技动力（宋洪波等，2013）。现代食品热加工技术并不局限于传统的热处理方式，通过与多学科交叉日益广泛结合，食品热加工已应用于各类原料和产品，特别是现代食品工业为了满足人们营养、功能等消费需求，食品热加工将朝着追求安全、营养、美味及方便、多样化的方向发展，这要求食品热加工方式不断突破和创新。当今食品热加工技术的创新，以传热学、热力学等为理论支撑，围绕微波学、红外、辐射科学等领域新技术的科学研究及技术开发进一步发展。同时食品热加工的过程也越来越趋于自动化、数字化控制，更多的加工过程模型研究，为新的热加工技术提供理论支撑，主要包括微波热加工、红外热加工、欧姆热加工等方式（周家春等，2004）。

食品微波加热主要是利用了微波的热效应，通过微波透入物料内，与物料的极性分子相互作用，使其极性取向随着外电磁场的变化而变化，致使分子急剧摩擦、碰撞，使物料内各部分在同一瞬间获得热量而升温（Schubert H et al, 2008）。这种具有使物体整体成为热源的加热方式称为微波加热。微波加热具有选择性和即时性、加热效率高、节约能源、穿透性好等特点，但由于被加工食品的表面温度低，不足以在表面产生褐变反应，不能在食品表面产生预期的发色。此外，微波加热所需时间极短，1~2min 误差就可能导致加工过度，产生意想不到的后果，因而对于加工过程的参数设定特别重要。欧姆加热又称为电阻抗加热、焦耳加热或直接电阻加热，其把物料作为电路中的一段导体，利用导电时它本身所产生的热达到加热的目的（耿建暖，2006）。其基本原理是利用食品本身的介电性质，当电流通过时，在食品物料内部将电能转化为热能，引起食品温度升高，从而达到直接均匀加热杀菌的目的。欧姆加热系

统是采用低频交流电（50~60Hz）配合特殊的惰性电极来提供电流，由于电流具有一定的穿透性，因此待加热食品物料之间以及物料中各部分的导电性差异，将直接影响其加热杀菌效果；此外食品物料在加热器中的滞留时间也是影响欧姆加热制品品质的一个重要因素。

1.3 热加工与食品安全

1.3.1 有毒有害化学物质

在食品加工过程中，难免会添加一些辅料以达到不同的加工目的。在加工过程中添加其他物质，能使食品在保鲜和风味上达到色香味俱全的效果，但近年来越来越多的研究表明，烟熏、油炸、焙烤、腌制等加工技术能够改善食品质构和风味的同时也产生了一些有毒有害物质，如N-亚硝基化合物、多环芳香烃、杂环胺和丙烯酰胺等，这些有毒有害化学物质严重威胁人类健康，引起了社会的关注。

1.3.1.1 晚期糖基化终末产物(AGEs)

美拉德反应（Maillard reaction），又名糖基化反应，是氨基化合物（氨基酸、肽、蛋白质等）与羰基化合物（还原糖、油脂氧化物等）之间以羰胺反应为基础的一系列复杂反应的总称（Waller G R, 1983）。美拉德反应对食品色、香、味的形成起关键作用，包括传统的面包烘焙、咖啡豆烤制、肉类烧烤等过程。美拉德反应不仅发生在温度较高的食品烹煮过程中，也可在室温条件下发生，因此涵盖了食品贮藏、运输、发酵和加工等多个环节。AGEs的概念起源于内源性美拉德反应的研究，人们在研究糖尿病、白内障等一系列人体慢性疾病的过程中发现，这些病变组织中存在一类能够在人体内稳定存在的美拉德反应产物。AGEs属于类黑素，不同于其他种类类黑素的是，AGEs能够在人体环境中稳定存在而不被人体内酶所分解，因此其在人体内的长期积累与多种人体慢性疾病的发病有关。由于体内组织中美拉德反应以蛋白质为主，因此AGEs的结构是以赖氨酸和精氨酸为主（Ahmed N, 2003）。

在食品加工过程中，几乎所有的食品均含有羰基（来源于糖或油脂氧化酸