

肉制品

绿色制造技术

——理论与应用

彭增起 著

Green Manufacture
for Processed Meats
—Theory and Application



化学工业出版社

肉制品

绿色制造技术

——理论与应用

彭增起 著

Green Manufacture
for Processed Meats
—Theory and Application



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

肉制品绿色制造技术——理论与应用/彭增起著.
北京: 化学工业出版社, 2018.1
ISBN 978-7-122-30994-5

I. ①肉… II. ①彭… III. ①肉制品-食品加工-无
污染技术 IV. ①TS251.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 278743 号

责任编辑: 彭爱铭
责任校对: 边涛

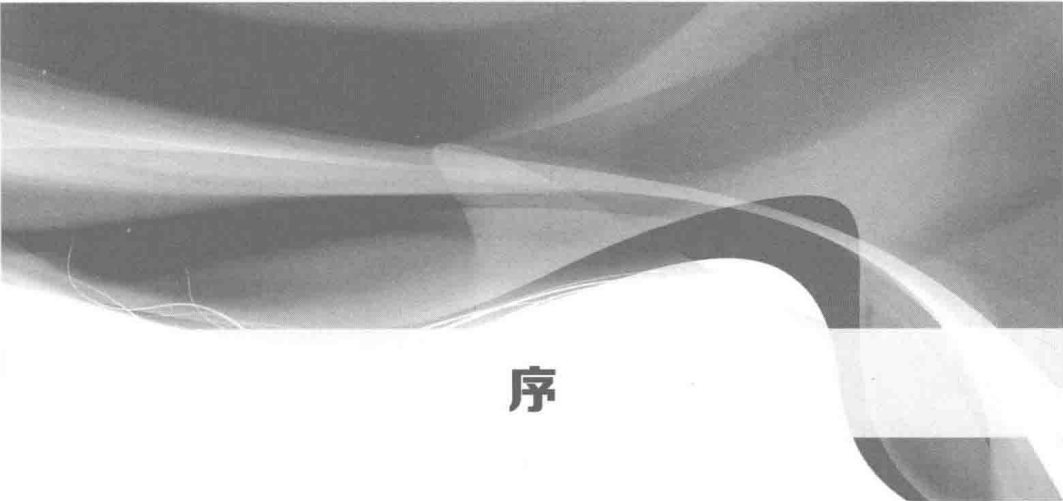
装帧设计: 张辉

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)
印装: 高教社 (天津) 印务有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 258 千字 2018 年 1 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: 69.00 元

版权所有 违者必究



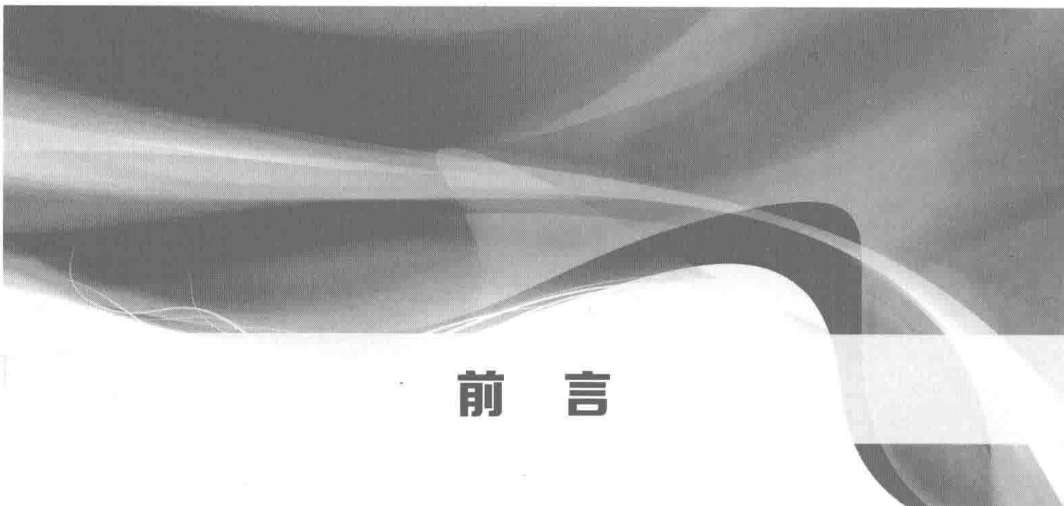
序

随着对客观世界认识的不断深入和生活水平的日益提高，人们越来越推崇绿色发展的生活方式。民以食为天，绿色发展的生活离不开每天必需之食物，如何生产更加环保更加安全的食物成为食品产业的重大命题，在此大背景下，食品绿色制造技术应运而生，并且蓬勃兴起。

《肉制品绿色制造技术——理论与应用》这部著作从发展的角度，介绍了人类从 20 世纪 60 年代初叶开始意识到环境污染的严重性，到 20 世纪 90 年代初绿色化学和绿色制造的提出，论述了食物组分在腌制、乳化、油炸、烧烤、烟熏、煮制等加工和储藏过程中的化学变化，详尽阐述了食源性有害物质的形成机理与抑制方法。作者从减少和消除油炸、烧烤、烟熏和老卤煮制等传统加热方法给环境和人类健康可能带来的风险角度，提出了肉制品绿色制造理念，并系统介绍了相关技术，此乃本书核心。

作者长期从事畜产品加工的教学和科研，在肉制品加工技术方面造诣颇深，对食品加工过程中有害物质形成方面有深入的研究，不仅在国内发表了多篇有关学术论文，还研发出多项肉制品绿色加工技术。我认为本书既有理论深度，又有实用价值，能够对食品科技工作者、肉类食品加工企业开展绿色制造研究和生产起到启发、指导作用。

周光宏
2017 年 10 月



前 言

人类，从意识到环境污染的严重性到绿色化学概念的提出，并不是一帆风顺的，而是经历了一个漫长而曲折的发展过程。这个过程可分为四个阶段，即公众觉醒阶段、污染稀释阶段、立法阶段、绿色化学的诞生。

第一阶段，公众觉醒阶段。第二次世界大战之后的一些年月里，人们对化学污染的危害认识尚浅，对化学物品的生产、使用和处理的方法则几乎无任何立法。直到 20 世纪 50 年代末至 60 年代初，化学污染对人类健康及环境的危害才逐渐受到关注。

第二阶段，污染稀释阶段，也是初级阶段，是指利用稀释的办法来解决污染问题。在人类环境保护意识尚且薄弱的时候，通常的处理办法是将化学污染物直接排放到水、大气及土壤中。在当时，人们认为只要将化学品在某些溶剂中降低到一定的浓度就足以减轻其对自然界的危害。在人类对慢性毒性、生物积累等知识还没有充分认知的情况下，这一做法得到广泛应用，成为处理有害物质的主要方法。

第三阶段，立法阶段，通过政策法规来控制污染。随着对化学品毒性作用及其对环境影响的进一步了解，加上工农业的快速发展，人们认识到仅仅通过稀释无法从根本上解决日益严峻的污染源问题。于是，开始了环境保护方面的立法。对排放的废气、废水、废渣等进行必要的强制性处理，规定排放标准和污染物的最大安全浓度，严格控制有害物质的排放量。

第四阶段 绿色化学的诞生。立法是否是保护人类健康和使环境免遭厄运的最经济、最有效的方法呢？随着对化学生产与环境、资源的关系不断反思和总结，科

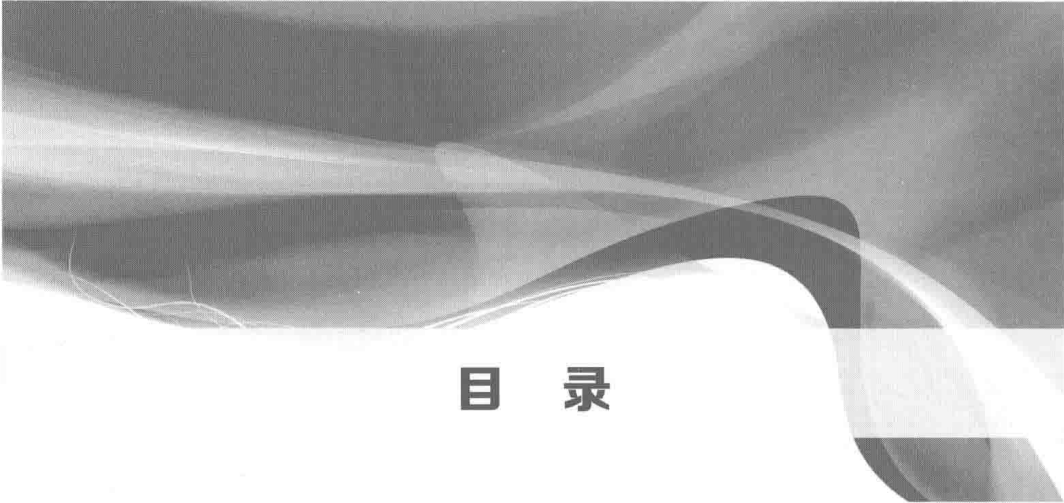
学家们提出了“绿色化学”的新对策。1991年，美国化学学会提出，绿色化学就是在化学物质合成、加工和利用过程中减少对人类和环境产生风险的途径与方法。随后，美国科学家 Trost 提出了“原子经济性（1991）”、荷兰有机化学家 Sheldon 提出了“E-因子（1992）”；这两个重要的绿色化学基本概念的提出，引起了人们的极大关注。20世纪90年代，耶鲁大学 Anastas 提出了绿色化学“十二原则”；1999年，世界第一本“绿色化学”杂志的创办，标志着绿色化学的诞生。

自20世纪90年代末期以来，我国和发达国家先后建立了绿色制造研究机构，研究领域多见于机械工业、电子工业、制药工业、纺织工业、染料工业、纸浆和造纸工业、机电产品绿色设计、可回收性绿色设计、清洁生产技术等。2006年，我国正式成立“中国化学会绿色化学专业委员会”。2009年，我国成立了绿色制造技术创新联盟。这些举措对于促进绿色化学和绿色制造技术在我国的发展起到了非常重要的作用。过去，世界各国传统加工肉制品的热处理一般包括油炸、煮制、烟熏、烧烤等工序。随着社会和科学技术的进步，公众健康和安全意识的增强，食品加工过程中的污染排放和食源性致癌致突变物形成的问题日益受到重视。世界癌症研究基金会的专家早在20世纪90年代提出，这些食源性致癌致突变物可能会增加罹患癌症的风险，而且世界癌症研究机构一直认为，没有令人信服的证据支持现有油炸、烟熏、烧烤等加热方法能改变这种致癌风险。应该指出的是，食源性致癌致突变物的形成主要决定于肉的加热方法。为了减少或消除加工对环境与健康带来的危害，肉制品绿色制造技术研究浪潮正在兴起。因此，发展食品绿色制造，实现传统食品加工业更新换代和消费升级，是现代食品科学技术发展的必然趋势。绿色制造应具备两个基本要素，一是对环境友好，二是对人类健康友好，这也是衡量绿色制造的两个基本点。

本书介绍了肉制品绿色制造的概念、有害物质的生成机理和过程，如何控制或降低有害物质的生成，同时兼具良好的色香味。笔者感谢国家肉牛牦牛产业技术体系的科学家和实验站给予的大力支持，还特别感谢靳红果、汪张贵、姚瑶、张雅伟、李君珂、王蓉蓉等老师和研究生在研究和写作方面的大力协助。由于时间和水平所限，本书难免存在不当之处，殷切期待读者提出宝贵建议，不胜感谢！

彭增起

2017.7



目 录

第一章 食物主要成分在加工中的化学变化

第一节 氨基酸的热变化	1
一、高温分解	1
二、脱酰胺作用	3
三、去磷酸化作用	4
四、pH 值对氨基酸热变化的影响	5
五、脱氨基作用	6
第二节 糖的热变化	7
一、糖的化学反应	7
二、糖高温分解有害物质的产生	7
第三节 食用油脂的热变化	9
一、食用油脂中的多环芳烃	10
二、食用油脂中的反式脂肪酸	10
第四节 肉类加工中的美拉德反应	11
一、美拉德反应过程	11
二、影响美拉德反应的因素	12
三、食品加工中的常见美拉德反应及其影响	13
第五节 肉品在加热过程中形成的有害物	16
一、多环芳烃	16

二、甲醛	21
三、杂环胺	27
四、胆固醇氧化物	35
五、反式脂肪酸	42
六、亚硝胺	45
七、PM2.5	46
参考文献	49

第二章 腌制过程中有害物质的形成

第一节 色泽形成及相关成分	51
一、彩虹色斑与安全性	51
二、亚硝基肌红蛋白的形成	56
三、卟啉锌的形成	57
第二节 多聚磷酸盐的水解与残留	58
一、肌肉中的多聚磷酸酶	58
二、多聚磷酸钠的水解	60
三、多聚磷酸钠水解机制	73
四、磷酸盐残留与健康	74
第三节 腌制过程中有害物质的形成与减控	75
一、亚硝酸盐的残留与减控	75
二、亚硝胺的形成与减控	82
三、腌制期间脂质过氧化物的形成与减控	83
四、腌制期间蛋白质过氧化物的形成	85
参考文献	86

第三章 乳化与常见乳化剂的健康风险

第一节 乳化及乳化剂	88
一、肉乳状液的形成机制	88
二、肉糜乳化学说的发展	90
第二节 常见乳化剂的健康风险	92
一、乳化剂的安全性问题	92
二、常见两种乳化剂的健康风险	93

第三节 新型果蔬来源乳化剂	94
一、新型果蔬来源乳化剂的研究背景	94
二、新型果蔬来源乳化剂的研究现状	95
参考文献	100
 第四章 油炸过程中有害物质的形成	
第一节 油炸肉制品反式脂肪酸的形成	101
一、肉制品中的反式脂肪酸	101
二、影响油炸肉中反式脂肪酸含量和种类的因素	104
第二节 油炸肉品中杂环胺的形成	110
一、肉制品中的杂环胺	110
二、影响油炸肉中杂环胺含量和种类的因素	112
第三节 油炸期间多环芳烃的形成	118
一、油炸油中的多环芳烃	118
二、油炸过程中细颗粒物与多环芳烃的排放	119
三、油炸肉品中的多环芳烃	120
四、影响油炸肉品中多环芳烃含量和种类的因素	121
参考文献	122
 第五章 烧烤过程中有害物的形成	
第一节 烧烤过程中主要成分含量的变化	124
一、肉中游离氨基酸的变化	124
二、还原糖的变化	125
三、硫胺素的变化	126
四、水分的变化	126
第二节 烧烤期间杂环胺的形成	127
一、肉品中杂环胺的形成	127
二、烤架上的杂环胺	128
第三节 烧烤期间多环芳烃的形成	128
一、肉品中多环芳烃的形成	129
二、烤架上的多环芳烃	131
三、烧烤过程中 PM _{2.5} 的排放	131

第四节 影响烧烤肉品有害物质含量的因素 132

一、原料肉中脂肪的含量 132

二、烧烤温度和时间 132

三、烧烤方式 132

第五节 辅料对肉品中杂环胺和苯并芘含量的影响 134

一、辅料对杂环胺含量的影响 134

二、烧烤过程中降低 3,4-苯并芘的措施 135

参考文献 136

第六章 煮制过程中有害物的形成

第一节 煮制过程中主要营养成分含量的变化 138

一、酱牛肉中氨基酸和肌酸的含量 138

二、老卤中氨基酸和肌酸的含量 140

第二节 煮制期间杂环胺的形成 141

一、老卤中的杂环胺 141

二、肉品中的杂环胺 142

第三节 影响杂环胺形成的因素 143

一、煮制温度和时间 144

二、前体物的种类和浓度 144

三、脂肪含量 145

四、其他因素 145

第四节 辅料对杂环胺形成的影响 145

一、类黄酮化合物对杂环胺形成的影响 146

二、香辛料对杂环胺形成的影响 146

三、添加方式对杂环胺形成的影响 148

参考文献 151

第七章 熏制过程中有害物质的形成

第一节 熏制产生的多环芳烃和甲醛 152

一、烟熏肉制品中的多环芳烃和甲醛 152

二、烟熏肉制品中多环芳烃和甲醛产生的影响因素 154

三、糖熏过程中产生的多环芳烃和甲醛 156

第二节 烟熏肉制品中多环芳烃和甲醛的控制 157

一、熏材的选择 157

二、烟熏方法的选择 158

三、烟熏设备及运行参数 158

四、采用液熏法 159

五、肉品与热源的距离和位置 159

六、脂肪含量和肠衣类型 160

参考文献 160

第八章 储藏加工过程中胆固醇氧化物的形成

第一节 畜产品中的胆固醇氧化物 162

一、肉制品中的胆固醇氧化物 162

二、蛋制品中的胆固醇氧化物 164

三、乳制品中的胆固醇氧化物 165

第二节 储藏加工过程中胆固醇氧化物的形成与控制 167

一、加热 167

二、储藏 168

三、胆固醇氧化的控制 170

参考文献 172

第九章 绿色化学与绿色制造

第一节 绿色化学 173

一、原子经济性 173

二、绿色化学 174

第二节 绿色制造 175

一、绿色制造的特点、工艺和发展 175

二、食品绿色制造研究范畴 176

参考文献 178

第十章 肉制品绿色制造技术

第一节 加工肉制品绿色制造概述 179

一、加工肉制品绿色制造的两个基本要素 179

二、加工肉制品绿色制造	180
第二节 热力场干燥技术	181
一、模型设计	181
二、传热传质中的能量平衡与物质平衡	182
三、干燥期间品温变化规律	184
第三节 热力场干燥下肉制品色泽和风味控制技术	185
一、美拉德反应的定向控制技术	185
二、肉制品陈腐味抑制技术	186
第四节 加工肉制品绿色制造之非油炸技术	189
一、非油炸工艺	189
二、肉制品的非油炸工艺	191
三、非油炸肉制品的特点	192
第五节 加工肉制品绿色制造之非卤煮技术	193
一、工艺流程	193
二、腌制入味	193
三、热力场干燥	195
四、非卤煮肉制品的特点	196
第六节 加工肉制品绿色制造之非烧烤技术	196
一、烧烤与烧烤风味	196
二、非烧烤工艺	199
三、非烧烤肉制品的特点	202
第七节 加工肉制品绿色制造之非烟熏技术	204
一、非烟熏工艺	205
二、肉制品的非烟熏工艺	206
三、非烟熏肉制品的特点	209
参考文献	210

第十一章 低自由基肉制品

第一节 自由基概述	211
一、自由基的定义	211
二、自由基的来源	212
第二节 自由基的危害	214

一、自由基与衰老	214
二、自由基与癌	216
第三节 肉制品中自由基常用检测方法	217
一、ESR 参数的选择	218
二、 g 因子	219
三、自由基浓度	220
第四节 肉制品中自由基含量与减控	220
一、肉制品中自由基含量	220
二、自由基减控研究	223
参考文献	224



第一章 食物主要成分在加工中的化学变化

食物蛋白质，特别是畜禽肉类蛋白质、鱼贝类蛋白质、乳蛋白质和禽蛋蛋白质，在加热过程中，如油炸、烧烤、蒸、煮、烟熏等，其许多化学基团会与氧气、食品中的其他基团发生各种各样的化学反应。这些化学反应的方向和速率受许多因素的影响，如肉类蛋白质的种类、脂质和糖的种类、加工温度、pH 值、水分活度、离子类型与离子强度以及各种自由基。

第一节 氨基酸的热变化

肉类烧烤和油炸通常会超过 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，有时，局部温度会更高，以致炭化和焦化。在这样的温度下，肉品表层的氨基酸残基会发生许多化学变化，如氨基酸的高温分解、氨基酸残基的脱氨基作用。脱氨基作用的速率和程度取决于加热温度的高低和加热时间的长短、反应介质的 pH 值和蛋白质的性质，如蛋白质构象的局部变化和氨基附近多肽链的游动性。在氧和还原糖存在时，加热温度越高，热敏氨基酸残基的热降解速度越快。

一、高温分解

氨基酸高温分解机制和分解产物的种类及数量决定于氨基酸的结构、分解温度 and 作用时间、中间产物的稳定性和挥发性。小分子量的高温分解产物的形成一般要经过脱羧、环化、脱氨等化学过程。

(一) 色氨酸的高温分解

在油炸汉堡包、烤牛肉、牛肉膏香精中,有许多色氨酸的衍生物存在,如氨基吡啉类(Amino-Carbolines),有些吡啉类混合物具有致突活性。单独加热色氨酸,100℃加热20min不形成2-氨基-1-甲基-6-苯基咪唑并[4,5-b]吡啶(PhIP,2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo-[4,5-b]pyridine,CAS no:105650-23-5);150℃时,PhIP形成逐渐增多;在175~200℃,PhIP的形成急速加剧(图1-1)。

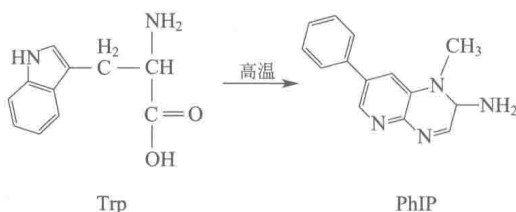


图 1-1 色氨酸高温分解形成 PhIP

300℃时,色氨酸已有大约60%被炭化,能形成含氮杂环化合物,也能形成含氮多环芳香混合物,如1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]吡啉(Harman)和9H-吡啶并[3,4-b]吡啉(Norharman)及其衍生物。色氨酸的炭化物更易于含氮多环芳香混合物的形成。在625℃下色氨酸高温分解形成的含氮多环芳香化合物的产率比在300℃下的产率高。色氨酸750℃以上发生焦化,其高温分解过程中易于形成与吡啉环有关的含氮多环芳香化合物(N-PACs),但没有发现多环芳烃(PAHs)。

(二) 天冬氨酸的高温分解

300℃时,天冬氨酸(Asp)能形成含氮杂环化合物;超过750℃时,天冬氨酸能形成含氮多环芳香化合物和多环芳烃(图1-2),而且天冬氨酸和脯氨酸所形成的含氮多环芳香化合物相似,却与色氨酸所形成的含氮多环芳香化合物区别很大。天冬氨酸和脯氨酸形成含氮多环芳香化合物的途径分两步,首先降解成小分子量的前体物,而后合成多环化合物。天冬氨酸在625℃时大约80%被烧焦。色氨酸、天冬氨酸和脯氨酸随着加热温度的提高,三环和四环含氮多环芳香化合物的产率明显增加。

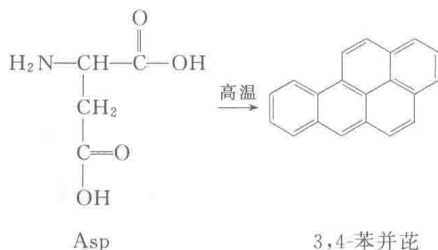


图 1-2 天冬氨酸高温分解形成 PAHs

(三) 脯氨酸的高温分解

脯氨酸 (Pro) 高温分解的主要产物有吡咯、吡啶、吡啶、喹啉、异喹啉和甲基吡啶。脯氨酸 300℃ 时也能形成含氮杂环化合物；750℃ 以上，脯氨酸能形成含氮多环芳香化合物和多环芳烃 (图 1-3)。

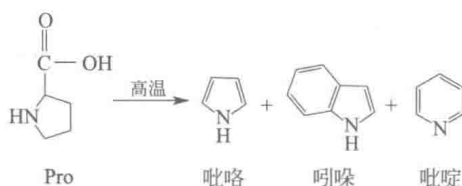


图 1-3 脯氨酸高温分解

谷氨酸、赖氨酸、苯丙氨酸、鸟氨酸、亮氨酸在 650~850℃ 下高温分解，会有含氮多环芳香化合物和多环芳烃产生。

肉类，包括鱼贝类，在烧烤、油炸等工艺过程中，有时会发生炭化或焦化，其高温分解产物十分复杂，包括含氮杂环化合物、含氮多环芳香化合物、多环芳烃、杂环胺化合物，其中最为关注的是 3,4-苯并芘，又称苯并 (a) 芘 (BaP)。高温分解产物的形成决定于肉类蛋白质的性质和高温分解条件。氨基酸的结构和性质不同，产物的形成机制和产物的种类、性质也不一样。进一步理解肉类氨基酸高温分解和高温合成的机理及其产物的种类和性质，对于发展食品加工工程和改善食品安全水平是十分重要的。

二、脱酰胺作用

在中性和碱性条件下，蛋白质加热后其多肽链上的氨基氮与侧链上的羰基之间通过亲核反应形成环状酰亚胺，同时脱去氨基 (图 1-4)。

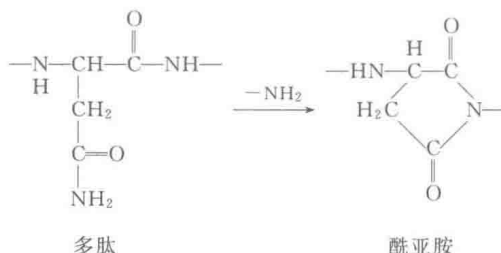


图 1-4 脱酰胺作用

谷氨酸残基谷氨酰胺受热 200℃ 以上发生脱酰胺作用，生成戊二酰亚胺和氨

(图 1-5)。

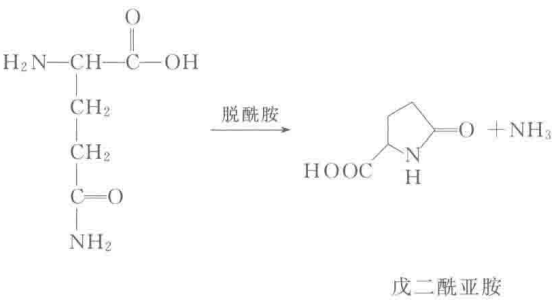
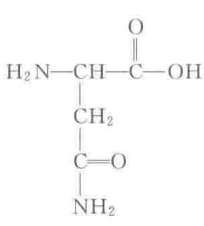


图 1-5 谷氨酰胺的脱酰胺作用

与比谷氨酸相比，天冬氨酸的酰胺基天冬酰胺（图 1-6）与有催化作用的氨基
酸残基相邻更近，其脱酰胺作用更容易发生。



三、去磷酸化作用

蛋白质加热后的去磷酸化作用，要么经磷酸丝氨酸水解而形成磷酸和丝氨酸，要么经消除作用而形成磷酸和脱氢丙氨酸

图 1-6 天冬酰胺（DHA），后者的活性很强，与赖氨酸反应形成赖丙氨酸（图 1-7），与组氨酸反应形成组丙氨酸（histidinoalanine），与半胱氨酸反应生成羊毛硫氨酸（lanthionine），与鸟氨酸和精氨酸反应生成鸟丙氨酸（ornithinoalanine），与氨反应生成氨基丙氨酸（aminoalanine）。

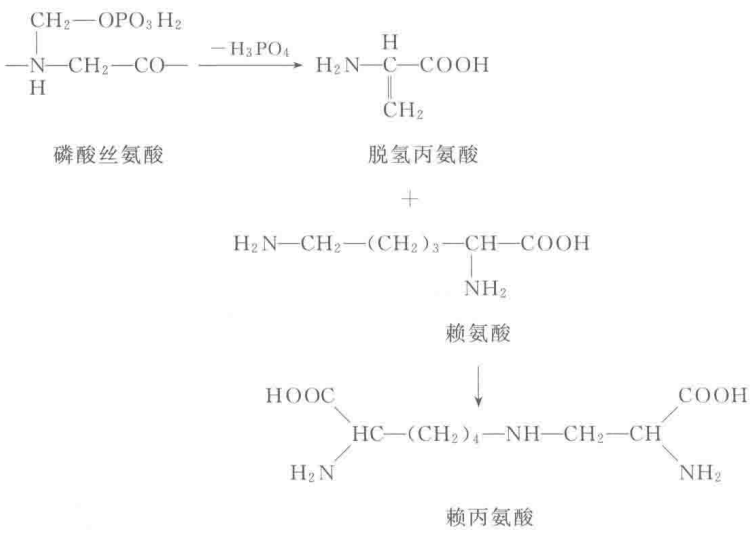


图 1-7 去磷酸化作用