

第九章食品加工过程中形成的

第一节　苯并[a]芘（Benzo(a)pyrene，简称Bap）



- 熏制食品(熏鱼、熏香肠、腊肉、火腿等)、烘烤食品(饼干面包等)和煎炸食品(罐装鱼、油炸方便面等)中主要的毒素和致癌物是多环芳烃(PAHs)，具体来讲主要是3，4—苯并[a]芘。
- 苯并芘是已发现的200多种多环芳烃中最主要的环境和食品污染物，而且污染广泛、污染量大、致癌性强。

- 多环芳烃也广泛分布于环境中，对食品造成直接的污染。蔬菜中的多环芳烃明显是环境污染所致。大多数加工食品中的多环芳烃主要源于加工过程本身，而环境污染只起到很小的作用。

- 食品中的脂类、胆固醇、蛋白质、碳水化合物在很高的烘烤温度(800～1000° C)下发生热解，经过环化和聚合就形成了大量的多环芳烃。

- 当食品在烟熏和烘烤过程焦烤或炭化时，苯并芘的生成量将显著增加，特别是烟熏温度在400~1000℃时，苯并芘的生成随温度的上升而急剧增加。烟熏时产生的苯并芘直接附着在食品表面，随着保藏时间延长而逐步深入到食品内部。

- 食品的苯并芘污染还与食品的种类以及加工的方法有关。一般而言，烧烤油和熏红肠的苯并芘含量要高于烤肉和腊肠。加热方法不同，苯并芘含量的差异也很大，用煤炭和木材烧烤的食品往往有较高的苯并芘含量。

- 另外，加工过程中使用含苯并芘的容器、管道、设备、机械运输材料包装材料以及含多环芳烃的液态石蜡涂渍的包装纸等均会对食品造成苯并芘的污染。
- 机械传输所应用的润滑油含有苯并芘，由于润滑油的滴漏而严重污染的各种食品都可能受到苯并芘的污染。

- 烧烤和熏制食品的苯并芘含量一般在0.5-20 ug/kg的范围内。
- 国际抗癌研究组织发表的材料中熏肉中苯并芘的含量可高达107 ug/kg。
- 熏火腿和熏肉肠的苯并芘含量可超过15ug/kg。

- 用炭火烤的肉内含2.6-11.2 ug/kg ；
- 用松木熏的红肠内高达88.5 ug/kg ；
- 电烤食品中含0-0.05 ug/kg 。
- 咖啡中含0.8 ug/kg ，
- 面包的含量为0.23 ug/kg ，
- 一块木炭烧烤的牛排含有的多环芳烃化合物(PAHs)相当于吸600支香烟。
- 在家庭烹调时，抽油烟机回收油中苯并芘含量明显升高

表 10-1　　食品中的多环芳烃含量　　单位：μg/kg

种　类	苯并 [a] 蒽	苯并 [a] 芘	苯并 [e] 芘	苯并萤蒽	䓛
烟熏牛肉	0.4	—	—	0.6	0.5
熏奶酪			—	2.8	2.6
熏青鱼	1.7	1.0	1.2	1.8	1.8
熏鲑鱼	0.5	—	0.4	3.2	2.0
熏鲟鱼	—	0.8	—	2.4	4.4
熏香肠				6.4	3.8
熏火腿	2.8	3.2	1.2	14.0	11.2

- 食品工业中使用的煎炸油经常反复使用。
  - 油炸方便面和罐装鱼等食品的煎炸温度一般可高达185-200 ºC或更高。
  - 煎炸油在这一温度下进行着复杂的氧化、聚合和环化反应，从而产生一系列酮环氧化物、过氧化物、脂肪杂环化合物及大量的脂质自由基。

- 食品长时间煎炸会使食品轻微碳化，其中有脂肪酸和氨基酸在高温反应形成的苯并芘化合物。
- 这几类物质均具有一定的致癌活性。用煎炸油饲喂实验动物可诱导恶性肿瘤的发生。

- 面包和饼干的烘烤温度一般高达400℃，最高可达600 ℃。实验数据表明食品成分在这一温度下会产生苯并芘。
- 淀粉在加热至390℃时产生0.7ug/kg的苯并芘，加热至650 ℃产生17ug/kg的苯并芘。
  - 在这一温度下，每百克葡萄糖产生0.7mg的苯并芘；
  - 每百克脂肪酸产生的苯并芘含量高达8.8mg，
  - 大大高于诱导小鼠肝癌所需要的剂量。

- 油料种子在榨油前要进行烘烤，烘烤时产生的焦炭颗粒与谷物直接接触。因此，也有人认为各类植物油的多环芳烃含量较高与油料种子的烘烤有关。咖啡和茶叶在炒制过程中也可形成类似的多环芳烃。

表 10-2　各类食品成分在高温烘烤时形成的多环芳烃　单位：μg/50

PAH	淀　粉		D-葡萄糖		L-亮氨酸		硬脂酸	
	500	700	500	700	500	700	500	700
芘	41	965	23	1 680	—	1 200	0.7	18 700
萤蒽	13	790	19	1 200	—	320	—	6 590
苯并［a］芘	7	179	6	345	—	58	—	4 440

- 煎炸类食品含有较多的杂环胺类化合物，越是焦黄有害物含量越高。

- 欧盟委员会2019年通过了食品中多环芳烃最高残留限量的法规(EC)，增设了食品中苯并芘最高残留限量的规定。该法规于2019年4月1日实施，适用于欧盟所有成员国。

欧盟对以下产品中苯并芘最高残留限量作了规定

软体动物，双壳类	熏鱼肉及其制品，双壳类软体动物除外
甲壳动物，头足类，非熏制鱼肉，熏鱼除外	幼儿食品及婴儿、低龄儿童食用谷物加工食品
熏肉及其制品	婴儿特殊医疗用营养食品
人直接食用或用作食品成分的油脂	婴儿配制食品及改进型配制食品，包括食用乳及改进型食用乳

- 我国对苯并芘的限量标准
  - 空气质量（室内外）日平均浓度0.01μg/m^3以下。
    生活饮用水水质标准为0.01μg/L以下。
    肉制品、粮食的食品卫生标准为5μg/kg以下，植物油为10μg/kg以下

第二节　美拉德反应产物和杂环胺

一、美拉德反应产物

- 美拉德反应（Maillard Reaction）是非酶促褐变反应之一，它是指单糖（羰基）和氨基酸（氨基）的反应。
  - 当美拉德反应温度提高或加热时间增加时，表现为色度增加；
  - 各种不同糖类和氨基酸化合物的美拉德反应，能获得各种不同的风味；

- 美拉德反应复杂，机制尚不清楚，中间阶段的产物与氨基化合物进行醛基—氨基反应，最终生成类黑精。美拉德反应产物出类黑精外，还有一系列中间体还原酮及挥发性杂环化合物。

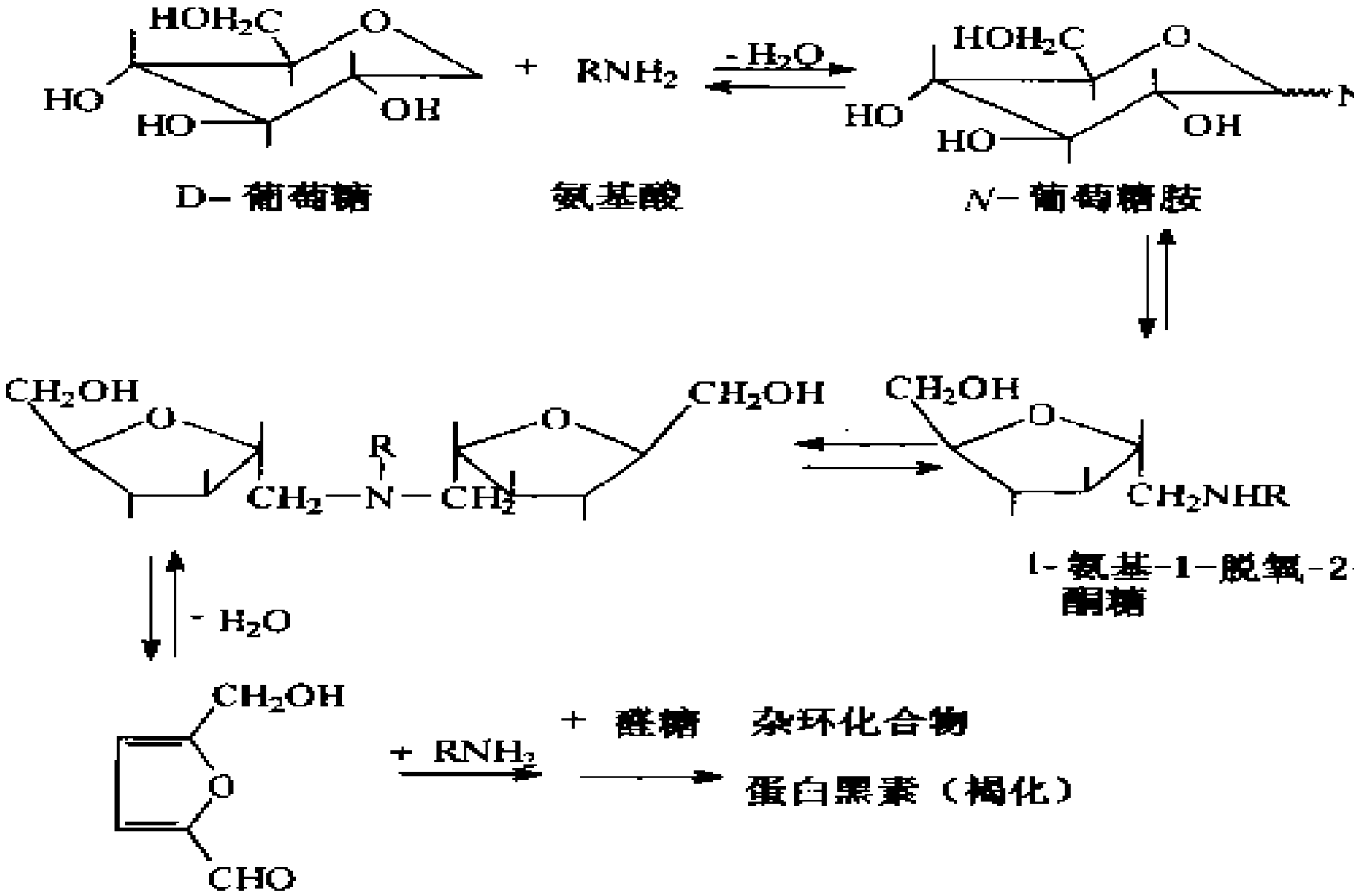


图 10-1 美拉德反应过程

二、杂环胺化合物

- 杂环胺为芳香胺类化合物的代表，是各种肉类经油炸和烧烤形成的诱变剂，其形成的量与烹调食物中含有肌酸或肌肝的量、烹调温度和烹调时间有关，常常存在于高温烹调烟雾和烤焦的肉、鱼中。

- 蛋白质降解产物色氨酸和谷氨酸热解





- 杂环胺的形成量主要受煎炸、烤的温度影响，其次是煎烤时间。
  - 煎炸温度小于200℃，杂环胺的形成量很少；
  - 煎炸温度超过200℃，煎炸时间少于２分钟，杂环胺的形成量也很少；
  - 在煎炸的鱼外面挂上一层淀粉糊再炸，也能预防杂环胺形成。

突变源

- 据美国科研人员研究发现，高温烹调或油炸的肉食中含有突变源，研究人员应用单克隆抗体，对经过高温烹调的牛肉、鸡、鱼等进行检验，结果测出10种致癌化合物，这次研究证实，突变源不是由于炭火等热源将肉烧糊所致，而是肉食本身成分在加温200℃以上时的产物。

第三节　硝酸盐和亚硝酸盐



- 硝酸盐是氮肥，动物粪便，动植物尸体等中所含含氮化合物降解的终端产品。
- 水中的硝酸盐在细菌的作用下能转化为亚硝酸盐。
- 硝酸盐和亚硝酸盐是食品添加剂的一种，称为发色剂。

一、硝酸盐和亚硝酸盐的分布

- 土壤
- 水：
- 蔬菜：花椰菜、胡萝卜、芹菜、菠菜1000~3000mg/kg。
- 腌制食品：10~200mg/kg，
- 肉制品：150mg/kg

不同氮肥用量三种蔬菜的硝基氮含量（单位：微克NO_3-N/克鲜重菜）

施氮量（克/千克土）	小白菜	油菜	菠菜
0.00	11.2	9.8	4.9
0.20	72.1	43.0	64.0
0.40	425.5	448.1	400.7
0.60	692.9	772.5	514.7
0.80	903.4	1032.6	624.3

蔬菜中硝酸盐含量偏高的原因

- （1） 氮肥施用过量
- （2） 长期偏施氮肥，氮、磷、钾养分不平衡
- （3） 采收期不合理

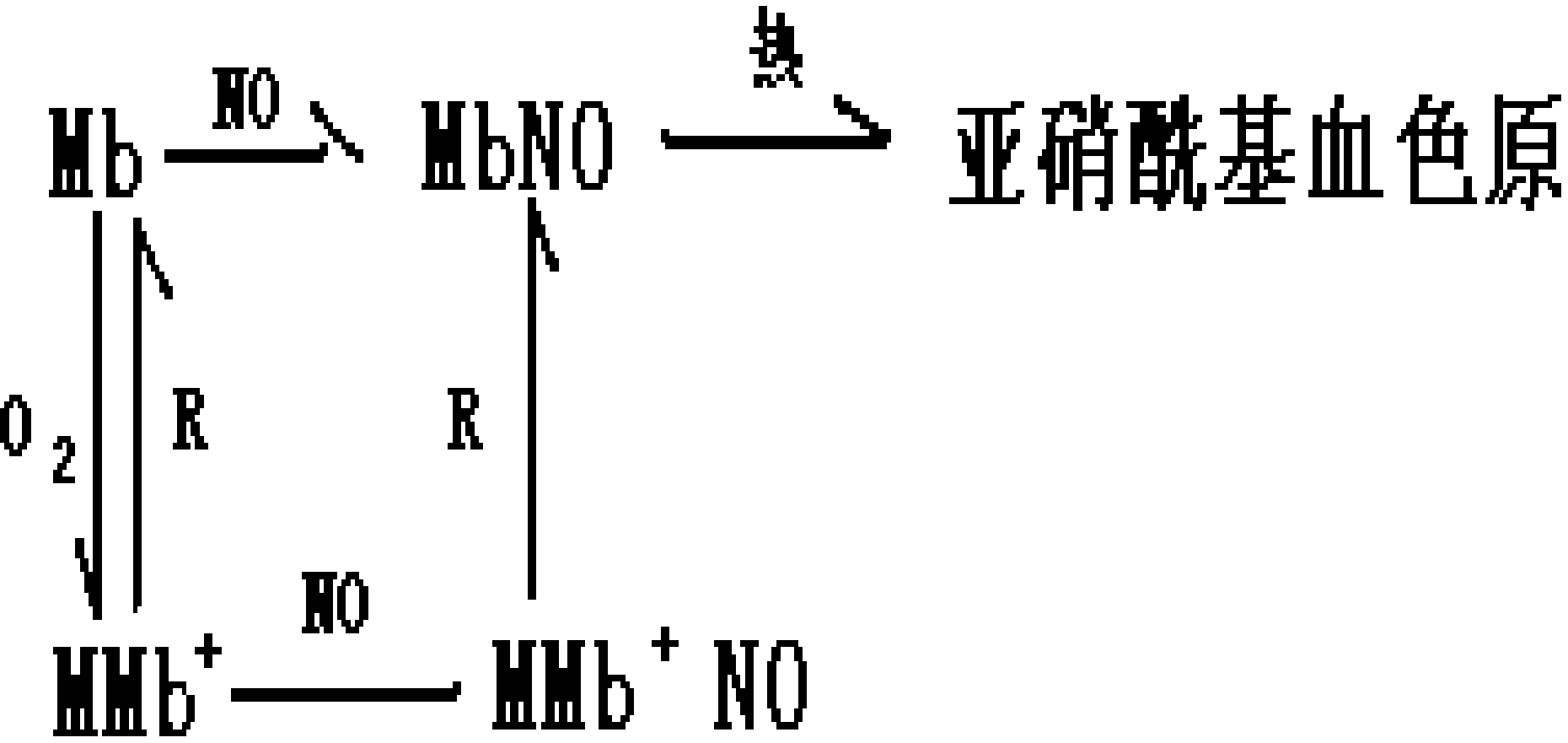


图6-2　腌制肉的血红色素反应

- 成年人平均摄入100mg/d
- 70~90%来自叶菜和根菜，腌肉占9%。
  - 无公害蔬菜基地以有机肥、叶菜专用肥、叶面施肥的蔬菜硝酸盐含量比菜农自家用人粪施肥的蔬菜低；
  - 夏季高温季节生产的蔬菜比冬季蔬菜的硝酸盐含量高；
  - 农贸市场积压一定时间的蔬菜比新鲜蔬菜高。

蔬菜中硝酸盐含量

- 依硝酸盐积累量大小排列
  - 叶菜最为严重，
  - 根茎类（土豆，胡萝卜，莴苣等）次之，
  - 腌菜，瓜果类（冬瓜，西葫芦，西红柿，茄子等），
  - 反季节蔬菜再次，
  - 豆荚类（扁豆，豌豆，豇豆等），
  - 鲜菇和竹笋较少。

蔬菜收获部分的硝酸盐潜在积累能力

- 可将蔬菜分为3组：
  - (1) 硝酸盐累积量大的蔬菜有：莴苣、菠菜、圆白菜、萝卜和红甜菜等；
  - (2) 硝酸盐累积量中等的蔬菜有：芹菜、胡萝卜、花椰菜、马铃薯和韭菜等；
  - (3) 硝酸盐累积量低的蔬菜有：番茄、黄瓜、甜椒、豌豆和菜豆等。

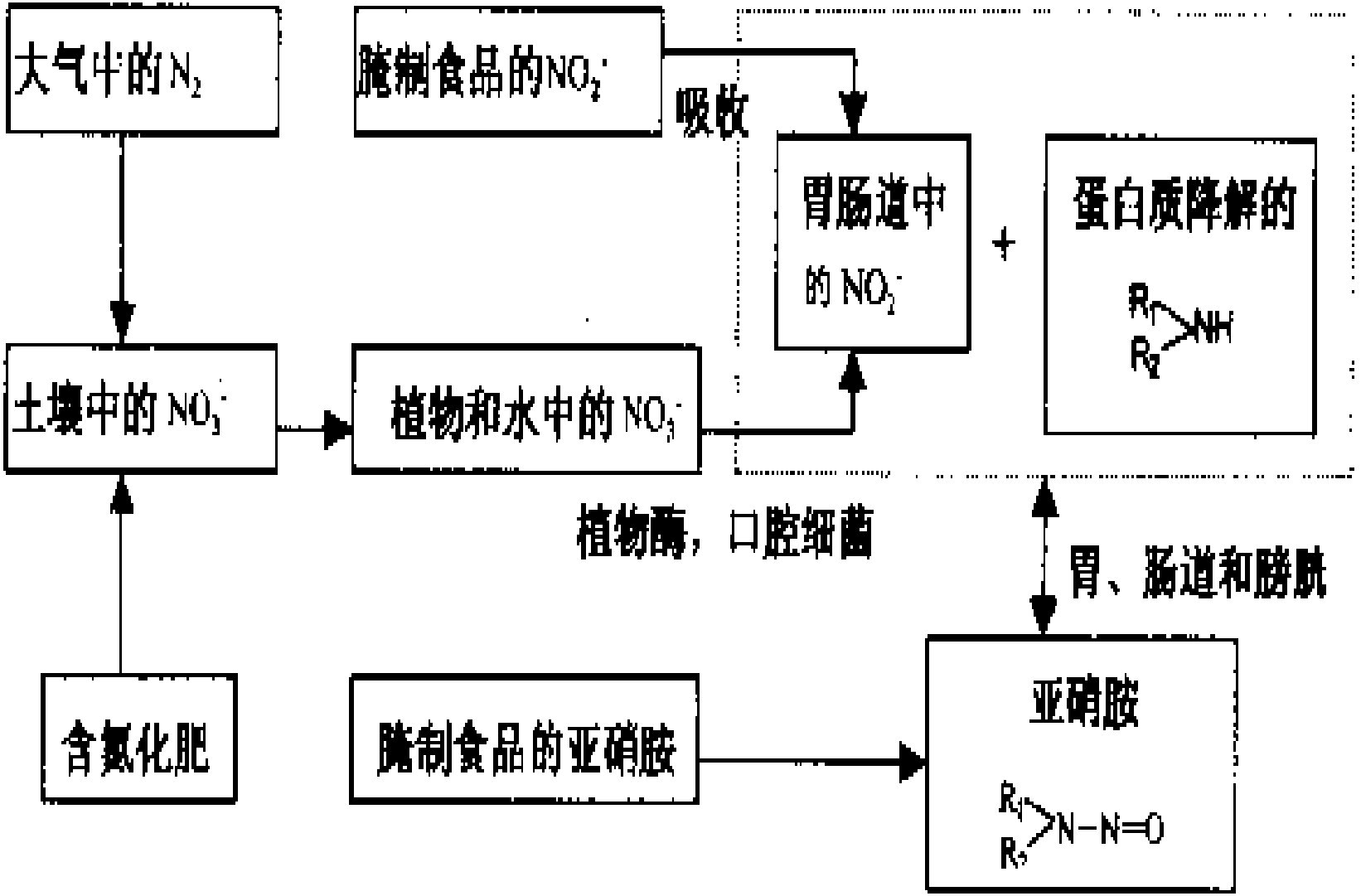


图 10-3　亚硝基化合物的转化

二、硝酸盐和亚硝酸盐中毒

- 亚硝酸盐中毒是指由于食用硝酸盐或亚硝酸盐含量较高的腌制肉制品、泡菜及变质的蔬菜可引起中毒，或者误将工业用亚硝酸钠作为食盐食用而引起，也可见于饮用含有硝酸盐或亚硝酸盐苦井水、蒸锅水后，亚硝酸盐能使血液中正常携氧的低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白，因而失去携氧能力而引起组织缺氧。

日常生活中引起亚硝酸盐中毒的主要原因

- 1. 误将亚硝酸盐当食盐用。
  2. “工业用盐”用作食盐。
  3. 食用硝酸盐或亚硝酸盐含量较高的腌制肉制品、泡菜及变质的蔬菜可引起中毒。
  4. 饮用含硝酸盐或亚硝酸盐含量高的苦井水、蒸锅水，亦可引起中毒。
  5. 肉制品加工时超量用亚硝酸盐，可导致食用者中毒。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/096132055012010104