

亚硝酸盐在烤翅加工过程中的渗透规律及其热稳定性研究

李汴生¹, 黄智君¹, 顾苗青¹, 阮征¹, 郭伟波², 林光明², 杨焕彬²

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 广东无穷食品有限公司, 广东饶平 515726)

摘要: 试验以鸡翅根为原料, 研究了亚硝酸盐在真空滚揉和低温静腌过程中的渗透规律以及在热风烘制和高温烤制过程中亚硝酸盐添加量及工艺参数对其热稳定性的影响。结果表明: 在烤翅加工过程中, 原料通过真空滚揉获得一定的亚硝酸盐内渗量, 其内渗量随时间以指数方式增长, 且鸡翅根整体渗透速率常数随亚硝酸盐添加量增大而增大; 亚硝酸盐含量在低温静腌过程中少量损失, 在热风烘制和高温烤制过程中大幅减少, 通过滚揉渗入鸡翅根中的亚硝酸盐; 经静腌、烘制和烤制后, 只有 5.92%~7.87% 以亚硝酸盐(以湿基计)的形式存在, 低于国家标准规定的最高限量(30 mg/kg); 亚硝酸盐添加量、滚揉时间、静腌时间、烘烤温度对鸡翅根中亚硝酸盐的含量影响显著($p < 0.05$), 高温能够提高亚硝酸盐的降解速率。

关键词: 亚硝酸盐; 烤翅; 渗透; 热稳定性

文章编号: 1673-9078(2016)8-163-170

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.8.025

Nitrite Infusion and Thermal Stability of Roasted Chicken Wings during Processing

LI Bian-sheng¹, HUANG Zhi-jun¹, GU Miao-qing¹, RUAN Zheng¹, GUO Wei-bo², LIN Guang-ming², YANG Huan-bin²

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Wuqiong Food Company Limited, Raoping 515726, China)

Abstract: The effects of nitrite infusion during vacuum tumbling and static standing at low temperature and of different amounts of nitrite and processing parameters on the thermal stability of the nitrite during hot-air drying and high-temperature roasting of chicken wing roots were analyzed. The results showed that nitrite accumulated exponentially in the chicken wing roots with increasing time during tumbling, and penetration throughout the chicken wing root increased with the amount of nitrite added. Static standing resulted in a slight loss of nitrite, with a sharp decrease during hot-air drying and roasting at high temperature. After roasting, only 5.92–7.87% of nitrite was detected as NO_2^- and nitrite residuals were below the national standard (30 mg/kg). The amount of nitrite added, tumbling time, static standing time, drying temperature, and roasting temperature had significant ($P < 0.05$) effects on the nitrite content of the chicken wing roots during processing. Higher temperatures increased the rate of nitrite degradation.

Key words: nitrite; chicken wing roots; infusion; thermal stability

亚硝酸盐是肉制品工业中应用历史最长、最为广泛的添加剂之一, 亚硝酸盐具有发色^[1]和抗氧化作用^[2], 能抑制微生物增长^[3], 尤其是肉毒梭状芽孢杆菌, 且使肉制品具有独特的腌制风味^[4], 抑制过热风味, 因而在肉制品中得到广泛应用^[5]。目前没有其他物质能够真正替代亚硝酸盐, 尤其是其发色和形成腌制风味的作用^[6]。

收稿日期: 2015-08-05

基金项目: 国家港澳台科技合作专项项目(2013DFH30070); 广东省教育产学研结合项目(2012B090600003)

作者简介: 李汴生(1962-), 男, 教授, 研究方向: 加工与保藏方向

然而亚硝酸盐具有潜在毒性, 在适当条件下亚硝酸盐可能会与肉中的其他成分发生反应, 生成具有致癌致畸性的 *N*-亚硝胺化合物^[7]。我国 GB 2760-2014 规定, 熏、烧、烤肉类产品的亚硝酸盐残留量不超过 30 mg/kg。

影响肉制品中亚硝酸盐残留量的因素有: 亚硝酸盐添加量、原料肉特性(种类、肥瘦比例、新鲜程度等)、腌制温度和时间、食盐和维生素 C 等其他辅料的添加量、pH 值、菌落总数和加工过程工艺参数(尤其是热处理)等^[8-9]。邵利君等^[10]研究了猪肉糜腌制、常压和高压蒸煮过程中亚硝酸盐添加量及工艺参数对

肉糜中亚硝酸盐含量的影响, 结果表明亚硝酸盐添加量与其残留量呈显著正相关, 高压蒸煮下肉糜中亚硝酸盐含量的下降速率大于常压蒸煮; 宋永^[11]的研究表明影响猪肉糜制品亚硝酸盐含量的因素为: 添加量>成品保存时间>原料肉部位>加热时间, 并建立了肉糜和干腌肉块中亚硝酸盐含量与添加量和总色素含量的关系模型; Hayes 等^[12]研究结果表明亚硝酸盐添加量越大, 猪肉卷中的亚硝酸盐含量越大, 且储存 14 d 后的残留量低于 2 d, 但差异不显著 ($p>0.05$)。

本文以鸡翅根为原料, 研究了亚硝酸盐在滚揉和静腌过程中的渗透规律, 以及在热风烘制、高温烤制过程中亚硝酸盐添加量及工艺参数对其热稳定性的影响, 以期为烤翅实际生产过程中亚硝酸盐的使用和控制提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验原料

原料: 肉鸡翅根 (40 ± 1 g/只), 取自无穷食品有限公司。

辅料: 食盐、白砂糖、亚硝酸盐、味精、五香粉、料酒、维生素 C 等, 均取自无穷食品有限公司。

所用化学试剂, 均为分析纯。

RGR-30VT 滚揉机, 浙江瑞邦机械有限公司; TCS-15 电子台秤, 梅特勒-托利多(常州)称重设备系统有限公司; ME204E 电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; HH 1404042 紫外可见分光光度计, 尤尼柯(上海)仪器有限公司; 101-2AB 电热鼓风干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; MG38CB-ARRF 烤箱, 美的生活电器制造有限公司; HWS-24 数显恒温水浴锅, 上海一恒科学仪器有限公司; BP401B 食物搅拌机, 美的生活电器制造有限公司; UPT-I-5T 纯水器, 四川优普超纯科技有限公司; BC-90M 冰箱, 美的生活电器制造有限公司。

1.2 试验设计

1.2.1 烤翅制作工艺

肉鸡烤翅加工工艺流程:

原料→解冻→修剪、清洗→真空滚揉→低温静腌→烘制→烤制→真空包装→反压杀菌→成品。

解冻条件: $0\sim 5$ °C 低温解冻。

真空滚揉腌制辅料配比: 均以肉重计, 食盐 2%、水 5%, NaNO_2 一定量。

真空滚揉条件: 采用连续性真空滚揉, 真空度为 0.08 MPa, 转速为 5.0 r/min。静腌条件: 4 °C 条件下静置。

1.2.2 真空滚揉过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的渗透规律

NaNO_2 添加量为 50、100、150 mg/kg, 真空滚揉时间为 1 h (当真空度达到预定值开始计时), 每隔 3~10 min 取样测定样品内层、外层及整体的亚硝酸盐含量。取样方法如图 1 所示, 取鸡翅根平整肉片, 其中靠近骨的 1/2 厚度为内层, 带皮的 1/2 厚度为外层, 整翅去骨后的皮肉绞碎作为整体肉样。



图 1 鸡翅根分层取样示意图

Fig.1 Picture of a chicken wing for sampling

1.2.3 低温静腌过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的渗透规律

NaNO_2 添加量为 50、100、150 mg/kg, 真空滚揉 40 min 后置于 0 °C 条件下静腌 48 h, 每隔 8 h 取样测定样品内层、外层及整体的亚硝酸盐含量, 取样方法如 1.2.2。

1.2.4 烘制过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的稳定性

NaNO_2 添加量为 50、100、150 mg/kg, 真空滚揉 40 min 后置于 0 °C 条件下静腌 48 h, 置于 70 °C 的烘箱中进行烘制, 终点为样品水分含量 $45\pm 1\%$, 每隔 1~5 h 取样, 测定样品的亚硝酸盐含量。

NaNO_2 添加量为 150 mg/kg, 烘制温度为 60、70、80 °C, 其它操作同上。

1.2.5 烤制过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的稳定性

NaNO_2 添加量为 50、100、150 mg/kg, 于 70 °C 条件下烘制水分含量为 $45\pm 1\%$, 175 °C 的电烤箱中烤制至终点水分含量为 $30\pm 1\%$, 每隔 5~15 min 取样, 测定样品的亚硝酸盐含量。

NaNO_2 添加量为 150 mg/kg, 烤制温度为 150、175、200 °C, 其它操作同上。

1.3 试验方法

1.3.1 水分含量的测定

样品的水分含量按照 GB 5009.3-2010 采用直接干燥法进行测定, 计算公式如下:

$$W = \frac{W_1 \cdot m_1 + W_2 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \times 100\%$$

其中, W 、 W_1 和 W_2 分别为整翅、肉和骨的湿基含水率, %; m_1 和 m_2 分别为肉和骨的湿基质量, g。

1.3.2 亚硝酸盐含量测定

样品的亚硝酸盐含量 (mg/kg) 按照 GB 5009.33-2010 采用分光光度法进行测定。

1.3.3 亚硝酸盐渗透速率常数的确定

鸡翅根在真空滚揉过程中亚硝酸盐的内渗量服从指数增长模型, 其模型方程为:

$$C_t = C_0(1 - e^{-kt})$$

其中, C_t 为真空滚揉处理 t 时刻时样品中亚硝酸盐的含量, mg/kg; C_0 为真空滚揉腌制平衡时样品中亚硝酸盐的最大内渗量, mg/kg; k 为亚硝酸盐的渗透速率常数; t 为真空滚揉时间, min。

亚硝酸盐渗透比率 M^* [13], 其计算公式为:

$$M^* = \frac{C_t}{C_0}$$

1.3.4 亚硝酸盐降解反应速率常数的确定

据文献[14]报导, 亚硝酸盐的降解动力学反应符合一级反应的动力学规律。根据 Arrhenius 方程, 一级反应动力学上有:

$$(1) C = C_0 e^{-kt}$$

$$(2) k = k_0 e^{\frac{-Ea}{Rt}}$$

$$(3) \ln k = \ln k_0 - \frac{Ea}{RT}$$

其中, C 为处理 t 时刻时样品中亚硝酸盐的浓度, mg/kg; C_0 为处理前样品中亚硝酸盐的最初浓度, mg/kg; e 为自然对数; k 为降解反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min; k_0 为频率常数, Ea 为降解活化能, kJ/mol, R 为气体常数, 8.314×10^{-3} kJ/(mol·k), T 为绝对温度, K。

1.4 数据处理

采用 Excel 2010、SPSS 20.0、Origin 8.0 软件进行作图及数据分析, 其中 R^2 和 p 值作为模型拟合度评价指标, R^2 越接近 1, p 值越小, 模型拟合度越高; 采用新复极差分析法 Duncan 进行显著性分析, 置信区间取 95%; 采用皮尔逊 Pearson 法进行相关性分析, ($p < 0.05$) 为显著相关, ($p < 0.01$) 为极显著相关。

2 结果与讨论

2.1 腌制过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的渗透

规律

2.1.1 真空滚揉过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的渗透规律

不同亚硝酸盐添加量对真空滚揉过程中鸡翅根内层、外层及整体亚硝酸盐 (以湿基计) 渗入量的影响如图 2 所示。

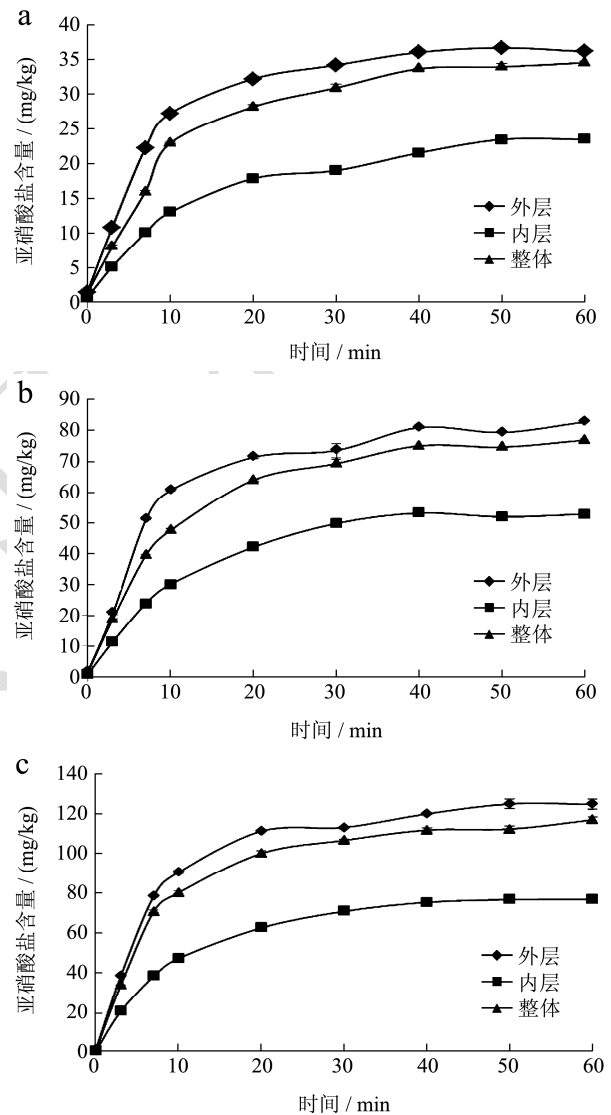


图2 添加量对鸡翅根真空滚揉过程中亚硝酸盐 (以湿基计) 渗入量的影响

Fig.2 Effect of the amount of nitrite added on nitrite intake (on fresh-weight basis) of chicken wing roots during vacuum tumbling

注: 亚硝酸盐添加量分别为 a: 50 mg/kg, b: 100 mg/kg, c: 150 mg/kg。

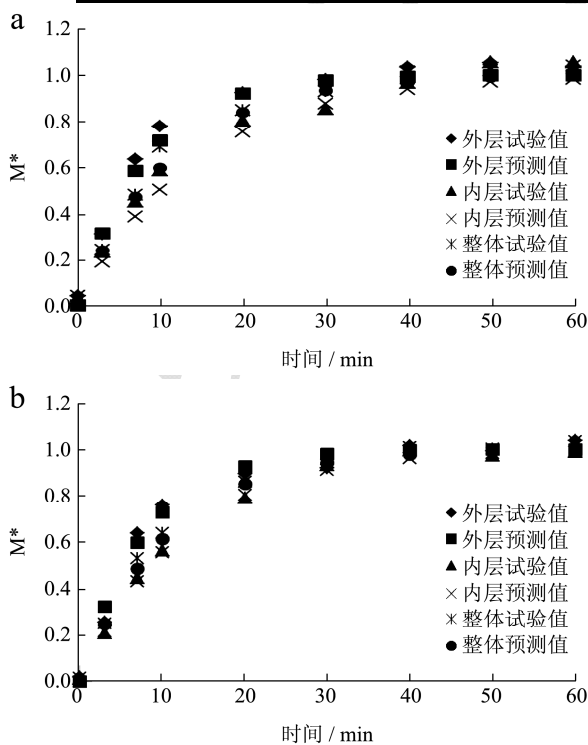
经试验测得原料中亚硝酸盐本底值较低, 为 1.35 mg/kg, 外层和内层的含量分别为 1.35 mg/kg 和 0.75

mg/kg。由图 2 可知, 随真空滚揉时间的延长, 样品中亚硝酸盐含量均呈现先增大后保持平稳的趋势, 尤以前 10 min 增速最大, 40 min 后变幅很小。在 50~150 mg/kg 范围内, 亚硝酸盐添加量越大, 同一时刻下鸡翅根中亚硝酸盐的含量越大 ($p<0.05$); 真空滚揉 60 min 后在添加量 50、100、150 mg/kg 水平下, 分别有 69.12%、76.69% 及 77.85% 的亚硝酸盐能够渗透到样品中, 呈现递增趋势。同一时刻同一添加量条件下渗透过程中样品外部亚硝酸盐含量>整体>内部, 内外层亚硝酸盐含量差异显著 ($p<0.05$), 外部与整体的差异小于整体与内部的差异, 原因是亚硝酸盐的渗透是由外而内的, 亚硝酸盐从外层迁移到内层需要一定时间, 才能达到内外平衡, 本文只选取图 1 所示平整肉片进行分层测定, 而就鸡翅整体而言, 外层所占比重较大。

表 1 真空滚揉过程中鸡翅根亚硝酸盐内渗量曲线拟合

Table 1 Curve-fitting of nitrite intake of chicken wing roots during vacuum tumbling

亚硝酸盐添加量/(mg/kg)	亚硝酸盐内渗量曲线拟合				
		最大内渗量/(mg/kg)	渗透速率常 k/min^{-1}	拟合方程	R^2
50	外层	34.90	0.126	$C_t=34.90 \times (1-e^{-0.126t})$	0.994
	内层	22.23	0.070	$C_t=22.23 \times (1-e^{-0.070t})$	0.989
	整体	33.21	0.091	$C_t=33.21 \times (1-e^{-0.091t})$	0.991
100	外层	79.66	0.130	$C_t=79.66 \times (1-e^{-0.130t})$	0.983
	内层	53.17	0.081	$C_t=53.17 \times (1-e^{-0.081t})$	0.998
	整体	74.20	0.095	$C_t=74.20 \times (1-e^{-0.095t})$	0.997
150	外层	120.16	0.135	$C_t=120.16(1-e^{-0.135t})$	0.992
	内层	74.76	0.092	$C_t=74.76 \times (1-e^{-0.092t})$	0.998
	整体	111.08	0.125	$C_t=111.08 \times (1-e^{-0.125t})$	0.993



由图 2 可知, 真空滚揉过程鸡翅根中的亚硝酸盐内渗量服从指数增长模型, 根据方程 $C_t=C_0(1-e^{-kt})$ 采用 Origin 8.0 对试验数据进行指数函数拟合, 得到不同条件下样品的最大内渗量、渗透速率常数及拟合方程, 结果如表 1 所示。由此可知, 就整体而言, 亚硝酸盐添加量 50、100、150 mg/kg 水平下, 鸡翅根经真空滚揉后其中亚硝酸盐的最大内渗量分别为 33.21、74.20 和 111.08 mg/kg, 占添加量的 66.42%、74.20% 和 74.05%, 与添加量没有明显的正相关关系。随着亚硝酸盐添加量的增大, 鸡翅根整体和内层的渗透速率常数 k 值呈现递增的趋势, 外层 k 值差距较小; 在同一亚硝酸盐添加量水平下, 渗透速率常数 k 值的规律为外层>整体>内层。此外, 表 1 中各拟合方程的 R^2 都在 0.98 以上, 说明拟合程度较高。

图 3 鸡翅根真空滚揉过程中亚硝酸盐添加量对 M^* 值的影响
Fig.3 Effect of the amount of nitrite added on the M^* value in chicken wing roots during vacuum tumbling

注: 亚硝酸盐添加量分别为 a: 50 mg/kg, b: 100 mg/kg, c: 150 mg/kg。

通过试验实测值及表 1 中所得最大内渗量, 计算得不同条件下鸡翅根内外层及整体的亚硝酸盐渗透比率 M^* 值, 且通过表 1 中拟合方程计算得到 M^* 值的预测值, 对比试验值和预测值, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 在不同亚硝酸盐添加水平和不同时刻下, 鸡翅根各层次的 M* 试验值和预测值均具有较好的一致性, 随着亚硝酸盐含量的增大及时间的延长, 二者的重合程度越高, 拟合程度高。

2.1.2 低温静腌过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的渗透规律

由 2.1.1 可知, 鸡翅根经真空滚揉后亚硝酸盐的渗透并不均匀, 内、外层渗入量差距大, 盐、糖及其他辅料也存在同样的问题, 因此需要通过低温静腌来达到物质平衡。添加量对鸡翅根低温静腌过程中亚硝酸盐含量 (以湿基计) 的影响如图 4 所示。

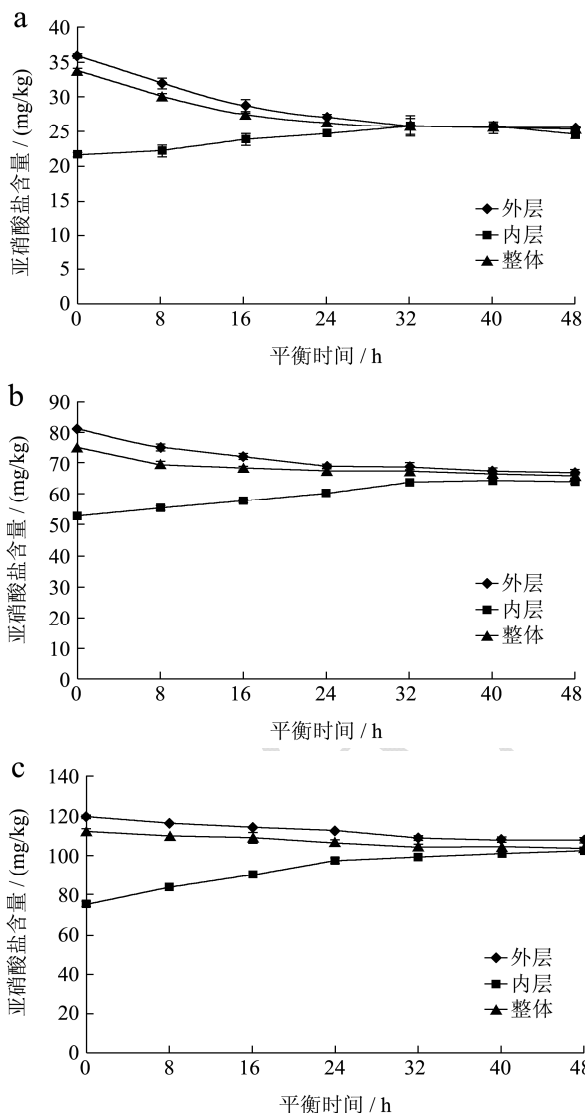


图 4 添加量对鸡翅根低温静腌过程中亚硝酸盐含量 (以湿基计) 的影响

Fig.4 Effect of the amount of nitrite added on nitrite content (on fresh-weight basis) of chicken wing roots during static standing at low temperature

注: 亚硝酸盐添加量分别为 a :50 mg/kg; b :100 mg/kg;

c :150 mg/kg。

由图 4 可知, 低温静腌不仅是一个物质平衡的过程, 同时伴随着亚硝酸盐的降解。同一亚硝酸盐添加量水平下, 随着时间的延长, 鸡翅根整体和外层的亚硝酸盐含量逐渐减少, 内层的亚硝酸盐含量逐渐增大, 尤以前 24 h 变幅较大; 在同一时刻下, 添加量越大, 样品中亚硝酸盐含量越大 ($p < 0.05$)。当亚硝酸盐添加量为 50 mg/kg 时, 样品经真空滚揉后静腌 32 h 内外层亚硝酸盐含量基本可达平衡, 而当添加量为 100 和 150 mg/kg 时, 至少需要 48 h 才可基本达到平衡状态。静腌 48 h 后, 鸡翅根中亚硝酸盐较滚揉后的损失量在 8.30~8.80 mg/kg 范围内, 差异不大; 随添加量的增大, 样品中亚硝酸盐损失率分别为 24.64%、11.75%、7.55%, 呈现递减趋势。在腌制过程中, 亚硝酸盐能够与鸡翅根中的肌红蛋白、巯基、脂类、蛋白质等发生反应, 还可能被氧化为硝酸盐或生产气体, 造成含量的下降^[15], 而外层和内层含量的变化除此之外还伴随着亚硝酸盐在浓度梯度作用下由外至内的迁移。有研究^[16]表明, 亚硝酸盐与肉中成分的反应主要发生在腌制初期, 在腌制 48 h 后已经降至很低 (≤ 30 mg/kg), 但在本试验中, 鸡翅根经 48 h 静腌后亚硝酸盐残留量仍处于较高水平。

亚硝酸盐的降解动力学反应符合一级反应的动力学规律, 服从方程:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

采用 Origin 8.0 对试验值进行拟合, 当亚硝酸盐添加量为 50、100、150 mg/kg 时, 鸡翅根中亚硝酸盐的降解速率常数 k 分别为 1.126×10^{-5} 、 1.780×10^{-5} 和 2.678×10^{-5} , 呈现递增的趋势, R^2 为 0.874~0.935。

2.2 热处理过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的稳定性

定性

鸡翅根原料经真空滚揉和低温静腌过程达到辅料渗入及平衡的效果后, 若直接进行高温烤制, 蛋白质易在物料表面凝固形成硬壳, 影响水分散失, 因此本文采取长时热风烘制 (60~80 °C) 与高温烤制 (150~200 °C) 相结合的工艺, 首先经热风干燥除去大量水分至中间含水率 (湿基) $45\% \pm 1\%$, 再通过烤制达到目标含水率 (湿基) $30\% \pm 1\%$, 赋予产品具有嚼劲的口感和浓郁的烤香。

2.2.1 烘制过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的稳定性

70 °C 热风过程中不同添加量对鸡翅根中亚硝酸盐残留量的影响如图 5 所示。

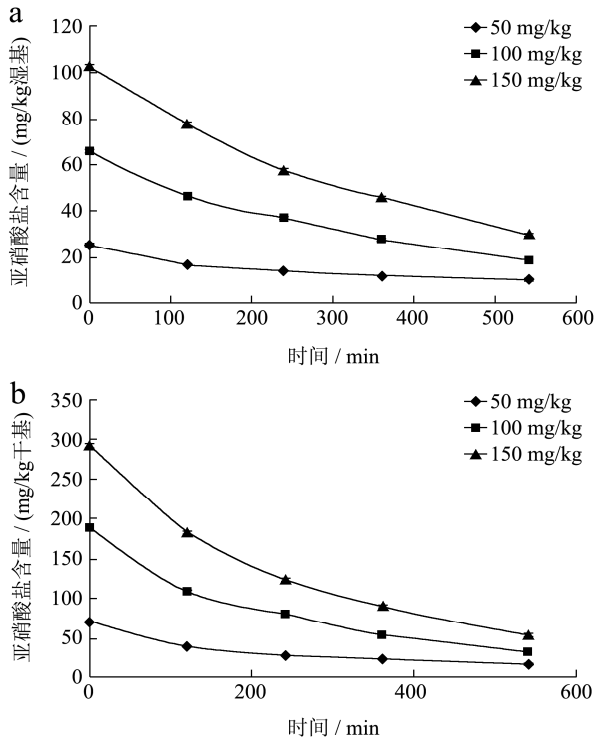


图5 70 °C烘制过程中添加量对鸡翅根亚硝酸盐残留量的影响
Fig.5 Effect of the amount of nitrite added on residual nitrite in chicken wing roots during drying at 70°C

Nitrite (mg/kg) on (a) fresh-weight basis, (b) dry-weight basis

注: 亚硝酸盐 (mg/kg) 分别以 a: 湿基, b: 干基计。

烘制对于亚硝酸盐有双重作用, 一是伴随着鸡翅根含水率的减少, 亚硝酸盐被浓缩, 浓度升高, 二是由于亚硝酸盐的化学性质活泼易与肉中的其他成分发生反应导致其含量降低, 二者共同作用决定了烘制过程样品中亚硝酸盐的含量变化, 以干基计更能表达亚硝酸盐含量在热处理中的绝对变化。由图 5 可知, 随着烘制过程的进行, 样品中亚硝酸盐含量基本呈线性下降趋势, 说明亚硝酸盐的损失量大于浓缩作用; 同一时刻下亚硝酸盐添加量越大, 鸡翅根中亚硝酸盐残留量越大, 亚硝酸盐添加量对其残留量的影响显著 ($p<0.05$)。亚硝酸盐添加量 50、100、150 mg/kg 水平下, 当中间含水率 (湿基) 至 45% 时, 样品中亚硝酸盐含量 (以湿基计) 分别为 9.41、18.20 和 29.59 mg/kg, 损失率为 62.92%、72.44%、71.33%; 亚硝酸盐含量 (以干基计) 分别为 17.24、33.36 和 54.24 mg/kg, 损失率为 76.22%、82.32%、81.61%, 干基损失率高于湿基损失率。

当亚硝酸盐添加量为 150 mg/kg 时, 不同温度对鸡翅根烘制过程中亚硝酸盐的残留量如图 6 所示。

由图 6 可知, 随着温度的增大, 鸡翅根含水率 (湿基) 达到 45% 的过程耗时越短; 同一时刻下, 烘制温度越高, 样品中亚硝酸盐残留量越小, 差异显著

($p<0.05$); 当烘制温度为 60、70、80 °C 条件下, 烘制终点时样品中亚硝酸盐残留量 (以湿基计) 分别为 38.03、29.59 和 20.10 mg/kg, 差异显著 ($p<0.05$), 损失率为 63.16%、71.33% 和 84.90%; 烘制终点时样品中亚硝酸盐以干基计分别为 69.69、54.24 和 36.83 mg/kg, 损失率分别为 76.37、81.61 和 87.51%。这是因为在较高温度下, 活化分子的百分数增大, 可以提高亚硝酸盐的反应速率, 从而促进其含量的降低^[17]。

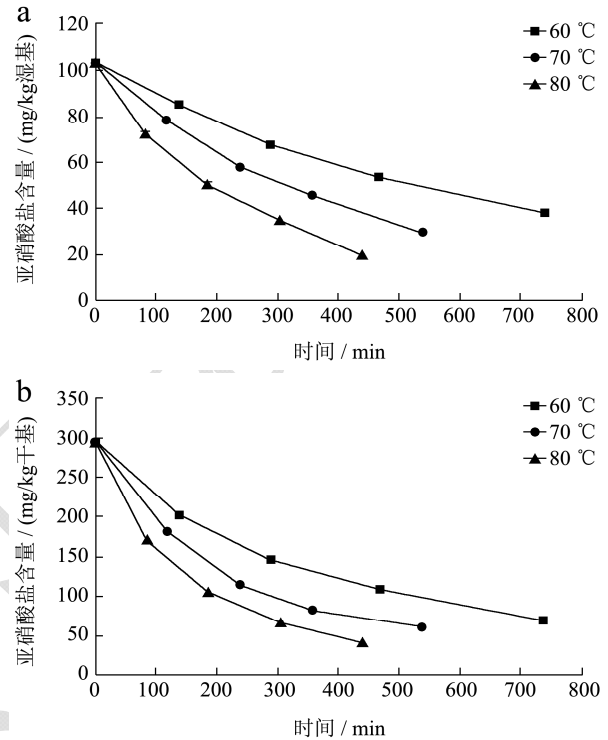


图6 烘制温度对样品中亚硝酸盐残留量的影响 (亚硝酸盐添加量 150 mg/kg)

Fig.6 Effect of temperature on residual nitrite in chicken wing roots during drying with nitrite added at 150 mg/kg

Nitrite (mg/kg) on (a) fresh-weight basis, (b) dry-weight basis

注: 亚硝酸盐 (mg/kg) 分别以 a: 湿基, b: 干基计。

表 2 不同烘制温度下鸡翅根中亚硝酸盐 (mg/kg 湿基) 热降解速率常数及活化能

Table 2 Thermal degradation rate constants and activation energy of nitrite (mg/kg fresh-weight basis) in chicken wing roots at different drying temperatures

温度/°C	降解速率常数 k/min^{-1}	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
60	1.592×10^{-3}	0.997		
70	2.723×10^{-3}	0.981	52.00	0.999
80	4.611×10^{-3}	0.996		

亚硝酸盐的热降解动力学反应符合一级反应的动力学规律, 服从 1.3.4 中所述方程, 采用 Origin 8.0 进行拟合, 得到不同烘制温度下鸡翅根中亚硝酸盐

(mg/kg 湿基)的热降解速率常数及活化能,如表 2 所示。

由表 2 可知,随着温度的升高,样品中亚硝酸盐热降解速率常数逐渐增大,拟合后决定系数 $R^2 \geq 0.98$,拟合程度高。在食品体系中并不是所有的底物分子都能参与特定的化学反应,只有具备足够能量、能够参与化学反应的分子才是活化分子,继而参与反应,使一般分子转换为活化分子的能量即为活化能,某一化学反应在特定条件下的活化能越高,可以认为此化学反应越难进行。在烘制过程中亚硝酸盐的热降解活化能为 52 kJ/mol,说明在鸡翅根中底物分子需要 52 kJ/mol 的能量才可参与亚硝酸盐的热降解反应。

2.2.2 烤制过程中亚硝酸盐在鸡翅根中的稳定性

175 °C 烤制过程中不同添加量对鸡翅根中亚硝酸盐残留量的影响如图 7 所示。

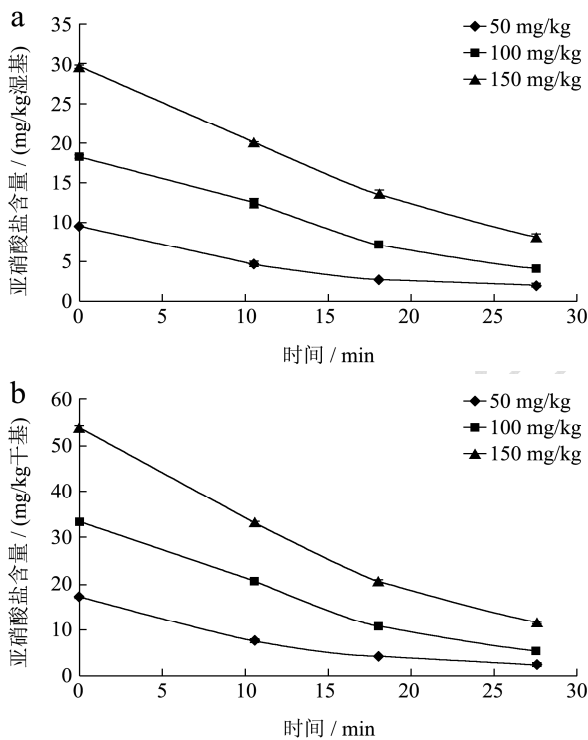


图 7 175 °C 烤制过程中亚硝酸盐添加量对样品亚硝酸盐残留量的影响

Fig.7 Effect of the amount of nitrite added on residual nitrite in samples during roasting at 175 °C

注:亚硝酸盐 (mg/kg) 分别以 a: 湿基, b: 干基计。

由图 7 可知,随着烤制的进行,样品中亚硝酸盐含量基本呈线性下降趋势;同一时刻下随着亚硝酸盐添加量的增大,鸡翅根中亚硝酸盐残留量越大 ($p < 0.05$)。亚硝酸盐添加量 50、100、150 mg/kg 水平下,烤制结束当最终含水率(湿基)至 30%时,样品中亚硝酸盐含量(以湿基计)分别为 1.95、3.91 和

8.12 mg/kg, 损失率分别为 79.24%、78.53%和 72.58%;亚硝酸盐含量(以干基计)分别为 2.79、5.58 和 11.60 mg/kg, 损失率为 83.82%、83.27%、78.61%,干基损失率高于湿基损失率。亚硝酸盐添加到肉制品中会发生一系列化学反应,通常以 NO 与其他食品成分相结合的形式存在,研究表明,5%~15%的亚硝酸盐与肌红蛋白结合,5%~15%与巯基结合,1%~5%与脂肪结合,20%~30%与蛋白质结合,并伴随<10%的被氧化为硝酸盐,只有 10%~15%以亚硝酸盐的形式存在^[18]。在本试验中,通过真空滚揉渗入鸡翅根中的亚硝酸盐,经静腌、烘制和烤制后,只有 5.92%~7.87%以亚硝酸盐(以湿基计)的形式存在,这与烤翅的加工工艺有关,鸡翅根经长时间高温处理,促进了亚硝酸盐的反应和损失。

当亚硝酸盐添加量为 150 mg/kg 时,不同温度对鸡翅根烤制过程中亚硝酸盐的残留量如图 8 所示。

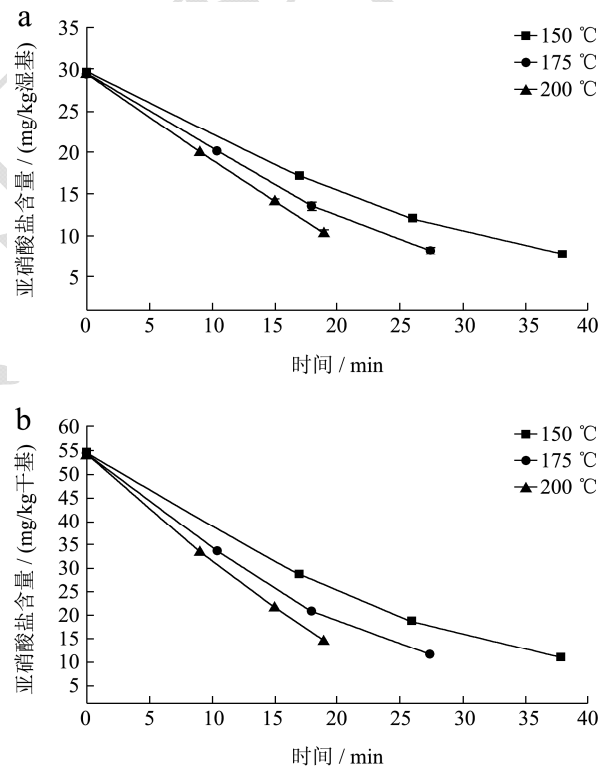


图 8 烤制温度对鸡翅根中亚硝酸盐残留量的影响(亚硝酸盐添加量 150 mg/kg)

Fig.8 Effect of temperature on residual nitrite in samples during roasting with nitrite added at 150 mg/kg

注:亚硝酸盐 (mg/kg) 分别以 a: 湿基, b: 干基计。

由图 8 可知,随着烤制温度的增大,鸡翅根含水率(湿基)达到 30%的过程耗时越短;同一时刻下,烤制温度越高,样品中亚硝酸盐残留量越小,差异显著 ($p < 0.05$);烤制温度为 150、175、200 °C 条件下,当最终含水率(湿基)至 30%时,样品中亚硝酸盐残

留量（以湿基计）分别为 7.62、8.12 和 10.20 mg/kg，损失率为 74.26%、72.56%和 65.52%；亚硝酸盐含量（以干基计）分别为 18.53、20.67 和 21.53 mg/kg，损失率为 79.93%、78.60%和 73.13%。

经过长时间烘制和短时间高温烤制，在真空滚揉和静腌过程中进入鸡翅根内的亚硝酸盐大幅度损失，均远低于 GB 2760-2014 中熏、烧、烤肉类食品中亚硝酸盐残留量应不超过 30 mg/kg 的要求。

采用 Origin 8.0 进行拟合，得到不同烤制温度下鸡翅根中亚硝酸盐的热降解速率常数及活化能，如表 3 所示。

表 3 不同烤制温度下鸡翅根中亚硝酸盐 (mg/kg 湿基) 热降解速率常数及活化能

Table 3 Thermal degradation rate constants and activation energy of nitrite (mg/kg) in chicken wing roots at different roasting temperatures

温度/°C	降解速率常数 k/min^{-1}	R^2	$Ea/(\text{kJ}/\text{mol})$	R^2
150	5.709×10^{-2}	0.975		
175	8.512×10^{-2}	0.972	16.48	0.902
200	9.318×10^{-2}	0.963		

由表 3 可知，随着温度的升高，鸡翅根中亚硝酸盐热降解速率常数逐渐增大，拟合后决定系数 $R^2 \geq 0.963$ ，说明拟合程度高。与表 2 相比，烤制过程亚硝酸盐的热降解速率常数高于烘制过程一个数量级，活化能小于烘制过程，反应更易进行。将样品的湿基含水率降低到某一水平是温度和时间的组合，虽然温度越高，鸡翅根中亚硝酸盐热降解速率越大，但是高温会导致烤制时间大大缩短，因此当烤制结束时亚硝酸盐的残留量随温度的升高而增大。

3 结论

本章以鸡翅根为原料，研究了亚硝酸盐在真空滚揉和低温静腌过程中的渗透规律以及在热风烘制、高温烤制过程中亚硝酸盐添加量及工艺参数对其热稳定性的影响。得到以下结论：

3.1 在真空滚揉过程中，随着时间的延长，鸡翅根中亚硝酸盐内渗量以指数方式增长；添加量越大，鸡翅根整体渗透速率常数 k 逐渐增大；且同一翅根样品亚硝酸盐含量外层>整体>内层。在静腌过程中，亚硝酸盐有少量损失，鸡翅根内外层亚硝酸盐含量随时间延长趋于平衡，并且随着添加量的增大，达到平衡的时间越长；在烘制和烤制过程中，亚硝酸盐发生大量热降解，高温能够提高亚硝酸盐的降解速率 k ，而烤制过程的亚硝酸盐热降解速率高于烘制过程一个数量

级，活化能小于烘制过程。

3.2 亚硝酸盐添加量、滚揉时间、静腌时间、烘烤温度对鸡翅根中亚硝酸盐的含量影响显著 ($p < 0.05$)。

3.3 经烘烤过程后，通过滚揉渗入鸡翅根中的亚硝酸盐只有 5.92%~7.87%仍以亚硝酸盐（以湿基计）的形式存在，低于国家标准规定的最高限量（30 mg/kg）。

参考文献

- [1] Chasco J, Lizaso G, Beriain M J. Cured colour development during sausage processing [J]. Meat Science, 1996, 44(3): 203-211
- [2] Sharma J, Ponnusamy Pazhaniandi P, Tanwar V K, et al. Antioxidant effect of turmeric powder, nitrite and ascorbic acid on stored chicken mince [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2012, 47(1): 61-66
- [3] Yetim H, Kayacier A, Kesmen Z, et al. The effects of nitrite on the survival of *Clostridium sporogenes* and the autoxidation properties of the Kavurma [J]. Meat Science, 2006, 72(2): 206-210
- [4] Jira W. Chemical reactions of curing and smoking-Part 1: Curing [J]. Fleischwirtschaft, 2004, 84(5): 235-239
- [5] Honikel K O. The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products [J]. Meat Science, 2008, 78(1): 68-76
- [6] Lucke F K. Use of nitrite and nitrate in the processing of meat from organic production-benefits and risks [J]. Fleischwirtschaft, 2003, 83(11): 138-142
- [7] Tricker A R. N-nitroso compounds and man: sources of exposure, endogenous formation and occurrence in body fluids [J]. European Journal of Cancer Prevention, 1997, 6(3): 226-268
- [8] 唐爱明,夏延斌.肉制品中亚硝酸盐降解方法、机理及研究进展[J].食品与机械,2004,20(2):35-44
TANG Ai-ming, XIA Yan-bing. Degradation mechanism and research development of nitrite in meat product [J]. Food and Machinery, 2004, 20(2): 35-44
- [9] 姚伟艳,张小英.肉制品中亚硝酸盐残留的控制[J].肉类工业,2006(11):5-7
YAO Wei-yan, ZHANG Xiao-ying. Control on the residue of nitrite in meat products [J]. Meat Industry, 2006(11): 5-7
- [10] 邵利君,郇延军,甘春生,等.肉糜加工过程中亚硝酸盐的变化及其预测模型的建立[J].食品科学,2010,16:42-46
SHAO Li-jun, XUN Yan-jun, GAN Chun-sheng, et al. Change and prediction models for sodium nitrite residue in minced pork during processing [J]. Food Science, 2010, 16:

- 42-46
- [11] 宋永.肉中亚硝酸钠含量的预测及干腌肉品风味反应模型的研究[D].北京:中国农业大学,2005
SONG Yong. Prediction of sodium nitrite content in meat and research on the flavor reaction model systems of dry-cured meat[D]. Beijing: China Agricultural University, 2005
- [12] Hayes J E, Canonico I, Allen P. Effects of organic tomato pulp powder and nitrite level on the physicochemical, textural and sensory properties of pork luncheon roll [J]. Meat Science, 2013, 95(3): 755-762
- [13] Sarang S, Sastry S K. Diffusion and equilibrium distribution coefficients of salt within vegetable tissue: Effects of salt concentration and temperature [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82(3): 377-382
- [14] Alowitz M J, Scherer M M. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr (VI) reduction by iron metal [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(3): 299-306
- [15] Cassens R G, Ito T, Lee M, et al. The use of nitrite in meat [J]. Bioscience, 1978, 28(10): 633-637
- [16] 董庆利,屠康.猪肉腌制过程中亚硝酸钠添加量对其质构的影响[J].食品科学,2006,27(4):62-66
- [17] DONG Qing-li, TU Kang. Effect of different sodium nitrite addition on the texture of cured pork [J]. Food Science, 2006, 27(4): 62-66
- [18] Dordevic V, Vuksan B, Radetic P, et al. Prilog ispitivanju uticaja pojedinih faktora na promene sadrzaja nitrita u mesu [J]. Tehnologija Mesa, 1980, 21(10): 287-290
- [19] Zanardi E, Dazzi G, Madarena G, et al. Comparative study on nitrite and nitrate ions determination [J]. Annella Facolta Di medicina Veterinaria Di Parma, 2002, 22(2): 79-86