

# 反复卤煮对老汤品质的影响研究

唐春红<sup>1,2</sup>, 李海<sup>1,2</sup>, 李侠<sup>2</sup>, 张春晖<sup>2</sup>, 陈琳莉<sup>1,2</sup>

(1. 重庆工商大学环境与生物工程学院, 重庆 400067)

(2. 中国农业科学院农产品加工研究所/农业部农产品加工重点实验室, 北京 100193)

**摘要:** 传统酱卤肉制品因老汤的使用而深受消费者喜爱, 卤汤在连续的使用过程中不断积累较多的可溶性滋味物质, 使其本身具有鲜醇浓厚独特的美味, 进而赋予卤煮制品特有的滋味。本研究以白羽肉鸡鸡腿为原料, 对传统卤煮工艺不同卤制次数卤汤中的营养物质如蛋白质、游离氨基酸、呈味核苷酸、味精当量等和有害物质中的杂环胺的变化进行研究。结果表明: 与对照组第 0 锅卤汤相比, 当卤制次数达到第 9 锅时, 卤汤中蛋白质含量由 0.09% 增加至 3.86%, 总游离氨基酸含量由 68.57 mg/100g 上升至 601.92 mg/100g, 呈味核苷酸含量由 0.78 mg/100g 达到了 22.97 mg/100g, 味精当量 (EUC) 值由 0.0068 gMSG/100g 升高至 1.32 gMSG/100g, 但有害物质中杂环胺含量由 12.29 ng/g 上升至 28.64 ng/g。因此, 传统卤煮工艺中随着卤制次数的增加, 卤汤中营养物质的含量呈不断上升的趋势, 同时有害物质中杂环胺的含量也不断富集。

**关键字:** 传统卤煮; 游离氨基酸; 呈味核苷酸; 味精当量; 杂环胺

文章编号: 1673-9078(2015)5-187-192

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.5.030

## Effect of Repeated Marination and Cooking on Quality of Marinades

TANG Chun-hong<sup>1,2</sup>, LI Hai<sup>1,2</sup>, LI Xia<sup>2</sup>, ZHANG Chun-hui<sup>2</sup>, CHEN Lin-li<sup>1,2</sup>

(1. College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing

400067, China) (2. Institute of Agro-Products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural

Sciences/Comprehensive Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China)

**Abstract:** Chinese traditional marinated meat is very popular among consumers due re-useable marinades. Numerous taste-enhancing active compounds are enriched by repeated use, which provides the marinade a characteristic strong flavor that delivers a unique flavor to marinated foods. Using chicken drumsticks from white-feathered broilers, changes in nutrients such as proteins, free amino acids, flavor nucleotides, and equivalent umami concentration (EUC), as well as harmful substances such as heterocyclic amines were analyzed in the marinades used for Chinese traditional marination with different marinating time. The results showed that compared with the control group (unused marinade), the marinade used for the 9<sup>th</sup> time showed protein content increased to 3.86% from 0.09%, total free amino acid content increased to 601.92 from 68.57 mg/100g, flavor nucleotides increased to 22.97 from 0.78 mg/100g, and EUC value increased to 1.32 from 0.068 gMSG/100g; whereas heterocyclic amine content increased as well, to 28.64 from 12.29 ng/g. Therefore, content of both nutrients and harmful substances were found to continuously rise, with each marination use.

**Key words:** traditional marinating; free amino acids; flavor nucleotides; heterocyclic amines

酱卤肉制品是中国传统肉制品的典型代表, 已有几千年历史。产品具有外形美观、色泽鲜亮、风味醇厚和美味可口等特点, 深受消费者的喜爱。酱卤肉制品通过调味和煮制两个特有的工艺环节, 可以制作出适合不同地区的多种口味, 如适合北方人的稍咸口味, 适合南方人的稍甜口味, 还有红烧、五香、糖醋等口味<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2014-09-01

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAD29B03)

作者简介: 唐春红 (1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 植物资源综合利用

通讯作者: 张春晖 (1971-), 男, 博士, 教授级高工, 研究方向: 肉品科学

酱卤肉制品之所以深受消费者喜欢, 主要是因为老汤的使用。经过数次使用的酱卤汁, 俗称老汤。酱卤菜肴制品的风味质量以老汤为佳, 而老汤又以烹制过多次和多种原料的为佳, 如用多次烹制过鸡和猪肉的老汤, 其制品绝佳, 故常将“百年老汤”视为珍品。卤汤在连续的使用过程中不断积累较多的可溶性滋味物质如游离氨基酸、核苷酸等, 使其本身具有鲜醇浓厚独特的美味, 进而赋予卤煮制品特有的滋味。

近年来, 随着人们对食品安全问题的重视, 传统卤煮工艺由于卤汤反复使用而产生的安全隐患问题引起广泛关注, 其中主要有害物质包括杂环胺、亚硝酸盐等。潘晗等<sup>[2]</sup>研究表明酱羊肉中存在的杂环胺类物

质主要为非极性杂环胺 Harman 和 Norharman, 且约有 50% 的 harman 和 norharman 来源于酱油, 羊肉成分的热降解及羊肉与酱油共同反应也是 harman、norharman 的重要来源。郭海涛等<sup>[3]</sup>研究了卤制时间对酱卤肉制品中杂环胺含量的影响, 结果表明酱卤时间由 1 h 延长至 6 h 时, 杂环胺总含量由 51.07 ng/g 升高至 120.32 ng/g。目前, 对于传统卤煮工艺中卤制次数对卤汤中杂环胺含量的影响尚未见报道。

本研究以白羽肉鸡鸡腿为原料, 对传统卤煮工艺中不同卤制次数卤汤中滋味物质如蛋白质、游离氨基酸、呈味核苷酸等和有害物质杂环胺的变化规律进行研究, 为更好地研究卤煮工艺对老卤中滋味物质的形成和有害物质的抑制以及传统卤煮工艺产业应用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

白羽肉鸡鸡腿 (220 g~250 g/支, 42 日龄) 由北京华都肉鸡公司提供, 八角、白蔻、陈皮、丁香、桂皮、红蔻、高良姜、木香、砂仁、山楂、小茴香、肉豆蔻等香辛料及葱、姜购自北京市海淀区农贸市场。

### 1.2 仪器设备

Agilent 1200 高效液相色谱仪, 配备 G1315D 检测器、Agilent ChemStation 化学工作站, 美国 Agilent 公司; 固相萃取装置, 美国 Supelco 公司; EMS-19 磁力搅拌器, 天津 Honour Instrument 公司; 超声波发生器, 中国美瑞泰克。

氨基酸标准品, 购于 Waters 公司; 核苷酸标准品 5'-AMP、5'-GMP、5'-IMP, 购于 sigma 公司; 杂环胺标准品: 1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]吡啶 (Harman)、9H-吡啶并[3,4-b]吡啶 (Norharman), 购自 Toronto Research Chemicals 公司 (加拿大); Oasis MCX 固相萃取小柱 (3 mL/60 mg), 购于 Waters 公司; Bond Elut 空柱, 购于美国 Varian 公司; 其他试剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品制备

1 kg 白羽肉鸡鸡腿经 4 °C 缓慢解冻, 清洗、沥干水分后冷水入锅, 煮至沸腾, 取出待用。50 g 植物油入锅至七成热, 放入 45 g 葱、30 g 姜、10 g 花椒、35 g 辣椒煸炒后, 加入 2 L 清水、15 g 香辛料等材料, 待卤汤沸腾后放入预煮的鸡腿, 再次沸腾后开始计时,

煮制 45 min 后浸泡 1 h, 即为成品。取出鸡腿后过滤得到的卤汤为新卤, 在新卤中重新添加香辛料并加水补足 2 L, 再次放入 1 kg 原料鸡腿再次煮制, 此为二次老卤, 重复以上操作直至得到第 9 锅的老卤汤。本实验采用的第 0 次卤汤为第一次炒料加水熬制后未放入鸡腿时的卤汤, 即对照组, 之后分别取第 1、3、5、7、9 锅卤汤于真空袋中, -20 °C 储藏待用。

#### 1.3.2 蛋白质含量测定

参考 GB 5009.5-2010 进行测定<sup>[4]</sup>。

#### 1.3.3 游离氨基酸测定

参考顾伟钢<sup>[5]</sup>的方法, 稍加修改。称取约 5.00 g 样品加入去离子水 20 mL, 冰浴中于 18000 r/min 速率下匀浆 3 次 (每次 10 s, 间隔 10 s), 加入 20 mL 5% (V/V) 三氯乙酸 (TCA) 溶液, 混合均匀, 于 4 °C 下放置 12 h; 以定性滤纸过滤, 滤液先用 4 mol/L KOH 调 pH 至 6.0, 然后用去离子水定容至 50 mL, 取 5 mL 用 0.45 μm 滤膜过滤后备用。

色谱条件: 色谱柱 Nova-Pak C18 柱; 柱温: 37 °C; 紫外检测波长: 254 nm; 进样量: 10 μL; 流动相 A: 按 1:10 (V/V) 将 AccQ Tag Eluent A 用超纯水稀释而得; 流动相 B: 乙腈 (色谱纯); 流动相 C: 超纯水。

#### 1.3.4 呈味核苷酸含量测定

参照陈德慰<sup>[6]</sup>的方法, 并稍加修改。取 5.00 g 样品置于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 预冷的 5% 的高氯酸溶液, 高速均质后在 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液转入 100 mL 烧杯中, 残渣用 10 mL 5% 高氯酸振荡 5 min, 离心, 合并上清液, 用 1M 氢氧化钠调 pH 值为 6.5, 过滤至 50 mL 容量瓶中, 超纯水定容后摇匀, 溶液过 0.45 μm 滤膜后备用。

色谱条件: 色谱柱 Intersil ODS-3 (250 mm×4.6 mm), 温度 30 °C, 洗脱液 (A) 甲醇与 (B) 0.05% 磷酸, 流速 1.0 mL/min, 流动相梯度: 初始 5% A 10 min, 线性变化 15% A 5 min, 70% A 6 min, 最后 5% A 4 min。紫外检测波长为 260 nm。

#### 1.3.5 味精当量

呈味核苷酸与鲜味氨基酸混合具有协同作用, 能使鲜味增强, 这种协同作用用味精当量 (EUC) 表示<sup>[7]</sup>, 计算公式如下:

$$Y = \sum a_i b_i + 1218 (\sum a_i b_i) (\sum a_j b_j)$$

其中 Y 是 EUC 值 (gMSG/100mL), MSG 为味精 (monosodium L-glutamate) 的简称;  $a_i$  是氨基酸 (Asp, Glu) 的浓度 (10-2 g/mL);  $b_i$  是氨基酸相对于 MSG 的相对鲜度系数 (Glu: 1; Asp: 0.077);  $a_j$  是呈味核苷酸 (5'-IMP, 5'-GMP, 5'-AMP) 的浓度 (g/100 mL);  $b_j$  是呈味核苷酸相对于 IMP 的相对鲜度系数 (5'-IMP: 1; 5'-GMP: 2.3; 5'-AMP: 0.18); 1218

是协同作用常数。

### 1.3.6 杂环胺含量测定

参照郭海涛<sup>[8]</sup>的方法。准确称取 2.00 g 样品, 加入 10 mL 2 mol/L NaOH 溶液, 用磁力搅拌器均质 20 min, 然后超声提取 30 min, 将超声后的混合物与 12 g 硅藻土充分混合后填入 Bond Elut 柱中, 在 -34 kPa (-10 inHg) 压力下抽真空 30 s, 使填充物均匀、紧实; 用 80 mL 二氯甲烷洗脱, 使洗脱液自然流下, 待收集的洗脱液通过 Bond Elut 萃取柱, 然后在最大负压 (-34 kPa) 下抽真空 3 min。将洗脱液通过预先用 2 mL 二氯甲烷活化的 Oasis MCX 小柱, 待洗脱液完全通过小柱后依次用 2 mL 二氯甲烷、0.1 mol/L HCl-甲醇 (40:60, V/V)、2 mL 甲醇、2 mL 水淋洗, 将杂质洗脱; 最后用 2 mL 15% 氨水-甲醇 (15:85, V/V) 将杂环胺洗脱; 收集洗脱液, 于 50 °C 下用氮气吹干, 再用 200  $\mu$ L 甲醇复溶, 待测。

色谱条件: 色谱柱 TSK gel ODS-80TM (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5  $\mu$ m) (日本 TOSOH 公司)。乙腈 (A) 和 0.01 mol/L 磷酸-三乙胺缓冲溶液 (pH 3.6) (B) 为流动相进行梯度洗脱, 梯度洗脱程序: 0~15 min, 5% A~25% A; 15~25 min, 25% A~45% A; 25~30 min, 45% A~30% A; 30.1 min, 5% A, 然后保持 5 min。流速为 1 mL/min。检测波长: 253 nm 室温下进样量为 30  $\mu$ L。

### 1.3.7 数据分析

所有数据均采用 SAS 9.1 软件进行方差分析, 采用 Duncan 法进行多重比较, 试验数据如未特殊说明均最少为 3 次重复, 结果均表示为“平均值 $\pm$ 标准差”。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蛋白质含量分析

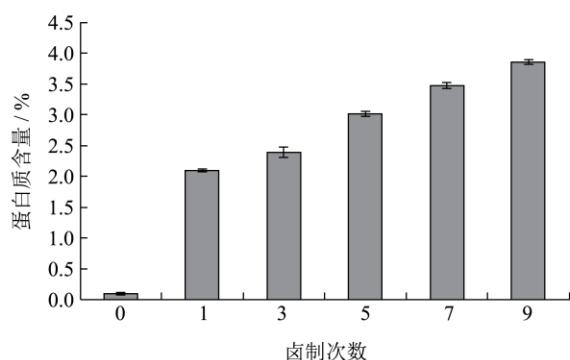


图 1 不同卤制次数卤汤中蛋白质含量

Fig.1 Effect of the number of marination uses on protein content in the marinade

传统卤煮工艺为汤卤工艺, 卤汤中蛋白质主要是

卤制过程中从鸡腿肉中溶出所得, 在鸡腿卤煮过程中, 加热初期肌原纤维蛋白剧烈变性及肉中胶原蛋白剧烈收缩造成肌原纤维的聚积和短缩, 导致可溶性蛋白如肌球蛋白、肌浆蛋白、肌动球蛋白等不断溶出<sup>[9]</sup>。在不断卤制过程中, 这些溶出蛋白质又会降解产生氨基酸、肽类等滋味物质, 因此, 卤汤中蛋白质含量对卤煮工艺中滋味有很大影响。

传统卤煮工艺不同卤制次数卤汤中蛋白质含量见图 1。由图 1 可知, 随着卤制次数的增加, 卤汤中蛋白质含量呈上升趋势。对照组中蛋白质含量仅为 0.09%, 此时的蛋白质主要来源于卤制配料如香辛料中。当卤制第 1 锅鸡腿后, 卤汤中蛋白质含量已经达到 2.10%, 这是由于刚开始卤汤中蛋白质含量很低, 鸡腿肉中可溶性蛋白较容易溶出。当卤制次数到第 9 锅时, 蛋白质含量为 3.86%, 此时由于卤汤中蛋白质含量不断加大, 鸡腿肉中可溶性蛋白渗出的难度加大, 导致卤汤中蛋白质含量增长缓慢, 此结果与成亚斌等<sup>[10]</sup>的研究结果一致。

### 2.2 游离氨基酸含量分析

游离氨基酸是传统卤煮工艺卤汤中最主要的滋味物质, 其种类和含量对卤汤的滋味具有重要影响。研究表明卤汤中游离氨基酸主要来源于两个方面: 一是鸡肉在卤煮过程中, 肌肉组织蛋白水解酶、氨肽酶对鸡肉蛋白质 (主要是肌浆蛋白) 的降解作用生成游离氨基酸, 二是煮制过程中使用的配料如香辛料等。游离氨基酸中谷氨酸和天门冬氨酸具有很强的鲜味, 是主要的鲜味氨基酸; 精氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸和组氨酸具有苦味; 甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸具有甜味; 赖氨酸和脯氨酸兼有甜味和苦味<sup>[9]</sup>。游离氨基酸不仅直接形成滋味, 而且还是很多风味物质的前体物质。氨基酸通过 Maillard 反应形成己醛、壬醛、庚醛、脂类、醇类和酮类等挥发性风味物质, 这些物质再和脂类氧化产物进行反应, 形成卤汤的特有风味, 进而在卤煮工艺中赋予卤制鸡腿特殊的香味<sup>[11]</sup>。

传统卤煮工艺不同卤制次数卤汤中游离氨基酸含量见表 1。由表 1 可知, 随着卤制次数的增加, 卤汤中鲜味氨基酸和游离氨基酸总量都呈上升趋势, 主要游离氨基酸是组氨酸和精氨酸, 其次为呈鲜味氨基酸天门冬氨酸。对照组中, 总游离氨基酸含量很低, 仅为 68.57 mg/100g, 且鲜味氨基酸含量也仅为 10.25 mg/100g, 此时卤汤中游离氨基酸主要来源于卤制配料中, 其中酱油中游离氨基酸含量丰富, 其次为葱、姜等配料。当第 1 次卤制过后的卤汤中游离氨基酸总

含量比对照组中游离氨基酸的含量有了极大的提高,且随后呈不断增加趋势。卤制到第9锅时,卤汤中总游离氨基酸含量已达到 601.92 mg/100g。

### 2.3 呈味核苷酸含量分析

表 1 不同卤制次数卤汤中游离氨基酸含量 (mg/100g)

Table 1 Effect of the number of marination uses on free amino acid content in the marinade (mg/100 g)

	第 0 锅	第 1 锅	第 3 锅	第 5 锅	第 7 锅	第 9 锅
Asp	7.77±0.24	38.64±6.48	41.44±1.14	47.78±20.45	67.09±6.62	67.28±8.00
Ser	11.01±5.13	17.39±8.44	18.65±4.99	21.08±7.14	25.43±3.65	30.05±3.51
Glu	2.48±1.04	10.62±0.51	21.97±4.27	33.14±13.73	39.45±1.31	45.54±6.26
Gly	1.99±0.58	3.40±1.16	3.70±0.57	3.99±0.03	4.23±0.60	5.06±0.41
His	17.86±2.60	60.61±24.65	69.62±18.52	89.38±25.02	121.84±28.36	132.99±13.28
Arg	2.24±0.96	57.16±25.41	60.64±11.02	95.9±41.49	119.73±1.23	136.38±18.77
Thr	5.49±0.66	24.99±9.83	26.16±4.72	37.53±15.16	47.54±0.69	51.25±6.86
Ala	3.38±1.04	10.84±0.51	12.35±4.27	17.66±13.73	23.9±1.31	24.95±6.26
Pro	3.77±1.88	12.89±5.74	14.34±3.18	21.17±7.94	29.74±1.38	30.84±4.20
Tyr	0.34±0.13	2.37±1.24	2.5±0.47	4.33±2.07	5.64±0.38	5.79±0.81
Val	2.39±1.13	5.49±2.43	5.65±1.22	8.73±3.41	11.44±0.73	13.01±1.86
Met	0.28±0.03	1.98±0.36	2.00±0.78	3.15±1.26	4.25±0.74	4.47±0.07
Lys	2.82±1.25	14.43±4.21	13.6±3.46	18.91±6.00	15.31±14.19	23.92±3.38
Ile	2.05±0.85	3.62±1.50	3.76±0.75	5.93±2.29	7.50±0.51	11.61±2.74
Leu	3.29±1.94	6.13±1.84	6.34±1.67	9.98±3.56	9.85±3.84	12.34±0.71
Phe	1.69±0.82	3.14±0.98	3.34±0.95	4.83±0.78	5.45±2.77	7.27±0.32
UAA <sup>a</sup>	10.25	49.26	63.41	80.92	106.54	112.82
Total	68.57	275.38	306.04	422.90	538.15	601.92

注: aUAA: 鲜味氨基酸。

表 2 不同卤制次数卤汤中呈味核苷酸含量 (mg/100g)

Table 2 Effect of the number of marination uses on flavor nucleotide content in the marinade (mg/100 g)

	第 0 锅	第 1 锅	第 3 锅	第 5 锅	第 7 锅	第 9 锅
5'-AMP	0.15±0.01	4.32±0.07	4.87±0.12	7.05±0.29	8.34±0.89	8.86±0.23
5'-GMP	0.25±0.00	1.40±0.53	1.91±0.05	2.40±0.22	2.94±0.18	3.76±0.13
5'-IMP	0.38±0.02	7.46±0.16	7.54±0.27	8.92±0.09	9.44±0.73	10.35±0.29
Total	0.78	13.18	14.32	18.37	20.72	22.97

传统卤煮工艺不同卤制次数卤汤中呈味核苷酸含量见表 2。由表 2 可知,随着卤制次数的增加,卤汤中三种核苷酸含量均增加。对照组中核苷酸含量最低,仅为 0.78 mg/100g,其主要来源于酱油中。第 1 次卤制过后,卤汤中核苷酸含量达到 13.18 mg/100g,随后呈不断上升趋势。三种呈味核苷酸中 5'-IMP 含量明显高于 5'-AMP 和 5'-GMP 的含量,这是由于 5'-IMP 主要存在于动物性食品中,而 5'-GMP 是植物性食品如菌类食品中主要呈鲜物质,5'-AMP 则主要是由 ATP 降解产物生成<sup>[7]</sup>。

呈味核苷酸是卤汤中重要的滋味物质,其中 5'-IMP 和 5'-GMP 具有强烈的鲜味,且 5'-GMP 的鲜味强度约为 5'-IMP 的 2.3 倍,但它们的鲜味强度都比

MSG 高<sup>[12]</sup>。5'-AMP 的味道特点与其的浓度有关,在低浓度(50~100 mg/100mL)时,5'-AMP 仅具有甜味,而没有鲜味,在浓度高于 100 mg/100mL 时,其甜味逐渐降低,而鲜味逐渐加强。5'-AMP 与 5'-IMP 也有协同作用,在低 5'-IMP 浓度存在的条件下,5'-AMP 也能呈现鲜味,同时甜味也增强。这些呈味核苷酸与 MSG 有协同作用,与 MSG 按一定比例混合使用,能数倍的增加鲜味<sup>[13]</sup>。卤制到第 9 锅时呈味核苷酸的含量分别为 8.86 mg/100g、3.76 mg/100g、10.35 mg/100g,虽然其值均小于三种核苷酸的阈值(50 mg/100g、12.5 mg/100g、25 mg/100g),但其还能与游离氨基酸中呈鲜味氨基酸(天门冬氨酸和谷氨酸)协同作用呈现足够强度的鲜味。

## 2.4 味精当量 (EUC)

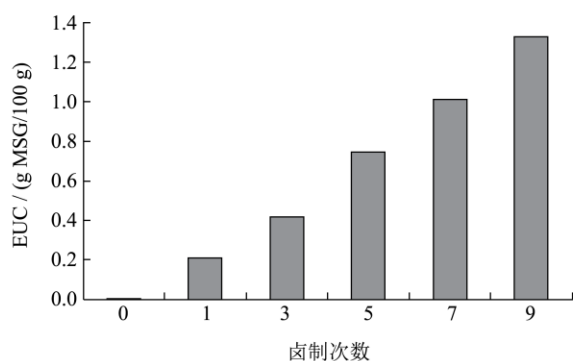


图2 不同卤制次数卤汤中味精当量 (EUC) 值

Fig.2 Effect of the number of marination uses on the EUC value of the marinade

呈味核苷酸 (主要包括 5'-IMP, 5'-GMP 和 5'-AMP) 与鲜味氨基酸 (天门冬氨酸和谷氨酸) 有协同作用, 按一定比例混合使用, 能数倍的增加鲜味, 它们之间的协同作用可以用味精当量 (Equivalent umami concentration, EUC) 来表示。味精当量是表示鲜味氨基酸与呈味核苷酸混合物协同作用所产生的鲜味强度相当于多少浓度的单一的味精所产生的鲜味强度。它们之间的关系是由日本科学家 Yamaguchi 等<sup>[13]</sup> 所提出的, 是国际上通行的研究食品鲜味的分析方法。

根据 1.2.5 中 EUC 方程, 计算出不同卤制次数卤汤中 EUC 值, 如图 2 所示。由图 2 可知, 随着卤制次数的上升, 汤卤中 EUC 值逐渐增大。对照组中 EUC 值仅为 0.0068 gMSG/100g, 也就是每百克卤汤中所具有的鲜味强度相当于 0.0068 g 味精所产生的鲜味, 其值远低于味精的阈值 0.03 g/100g。第 1 次卤制过后卤汤中的 EUC 值迅速增大, 为 0.20 gMSG/100g, 远高于味精的阈值, 当卤制到第 9 次时卤汤中的 EUC 值达到 1.32 gMSG/100g, 此时鸡腿肉中的游离氨基酸、核苷酸等滋味物质不断从鸡腿中溶出进入卤汤中, 两者协同作用使卤汤中产生了非常强烈的鲜味。

## 2.5 杂环胺含量

杂环胺化合物 (heterocyclic aromatic amines, HAAs) 是由碳、氮和氢原子组成的具有多环芳香族结构的化合物, 此化合物常发现于经热处理过的高蛋白食品中。自从 1977 年, 日本科学家在烧烤的鱼和肉制品表层焦部发现具有强烈致癌性、致突变性的杂环胺以来, 迄今为止, 在熟肉和熟肉制品中已经发现了 25 种以上的杂环胺<sup>[14]</sup>。廖国周、潘晗<sup>[2, 15]</sup>等研究发现酱卤肉制品中的杂环胺主要为非极性杂环胺 1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]吲哚 (Harman) 和 9H-吡啶并[3,4-b]

吲哚 (Norharman)。与其他高温加工肉制品相比, 酱卤肉加工温度低、时间长, 在卤煮过程中, 添加的外源性物质酱油等调味料, 以及与原料肉本身共同作用生成杂环胺类有害物质。有研究表明<sup>[2]</sup>酱卤羊肉中约有 50% 的 harman 和 norharman 是酱油外源性带入, 15%~23% 的 harman 和 norharman 是羊肉热加工过程产生, 另外 27%~31% 是羊肉和酱油相互反应而形成。

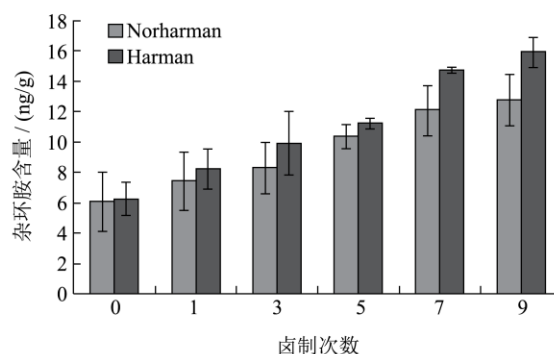


图3 不同卤制次数卤汤中杂环胺含量

Fig.3 Effect of the number of marination uses on HAA content in the marinade

传统卤煮工艺不同卤制次数卤汤中杂环胺含量见图 3。由图 3 可知, 随着卤制次数的增加, 卤汤中的有害物质杂环胺含量逐渐增加。对照组中 Harman、Norharman 含量为 6.05 ng/g、6.24 ng/g, 此时杂环胺含量相对较低, 主要来源于调味料和酱油中, 此结果与潘涵等<sup>[2]</sup>研究结果一致。当卤制第 9 次鸡腿肉后, Harman、Norharman 含量增加至 12.74 ng/g 和 15.90 ng/g, 为对照组的 1 倍左右, 但远低于酱卤羊肉中杂环胺含量, 郭海涛<sup>[3]</sup>研究表明酱卤羊肉随着卤制时间从 1 h 延长至 6 h, 羊肉中杂环胺的含量由 51.07 ng/g 升高至 120.32 ng/g。而本实验中卤制时间仅为 45 min, 因此卤汤中杂环胺含量处于较低水平。

## 3 结论

酱卤肉制品因老汤中富含各种营养物质和滋味物质而深受消费者的喜爱。本文研究了传统卤煮工艺不同卤制次数卤汤中营养物质和有害物质的变化规律。随着卤制次数的增加, 卤汤中营养物质蛋白质、游离氨基酸、呈味核苷酸都呈不断上升的趋势, 同时卤汤中有害物质杂环胺含量也不断增加。与第 0 锅对照组相比, 当卤制次数为第 9 锅时, 卤汤中蛋白质含量由 0.09% 上升到 3.86%, 总游离氨基酸含量由 68.57 mg/100g 增加至 601.92 mg/100g, 总呈味核苷酸由 0.78 mg/100g 增长至 22.97 mg/100g, 有害物质中杂环胺由 12.29 ng/g 上升至 28.64 ng/g。本研究为更好地研究卤煮工艺对老卤中滋味物质的形成和有害物质的抑制提

供科学依据。

## 参考文献

- [1] 张勉,唐道邦,刘忠义等.酱卤肉制品的研究进展[J].肉类工业,2010,353(9):47-50  
ZHANG Mian, TANG Dao-bang, LIU Zhong-yi, et al. Research development on meat product cooked in soy sauce [J]. Meat Industry, 2010, 353 (9): 47-50
- [2] 潘晗,王振宇,郭海涛,等.酱肉中 $\beta$ -咔啉harman和norharman来源的研究[J].中国农业科学,2013,46(14):3003-3009  
PAN Han, WANG Zhen-yu, GUO Hai-tao, et al. Potential sources of  $\beta$ -carboline harman and norharman in braised sauce meat [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46 (14): 3003-3009
- [3] 郭海涛.加工条件对羊肉制品中杂环胺含量的影响[D].北京:中国农业科学院,2012  
GUO Hai-tao. Effect of processing methods on the content of heterocyclic aromatic amines in lamb products [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012
- [4] GB 5009.5-2010.食品中蛋白质的测定[S].2010  
GB 5009.5-2010. National Food Safety Standard, Determination of Protein in Foods [s], 2010
- [5] 顾伟钢,张进杰,辛梅,等.柱前衍生-反相高效液相色谱法测定不同方法煮制的猪肉及其汤汁中的游离氨基酸[J].色谱,2011,29(10):1041-1045  
GU Wei-gang, ZHANG Jin-jie, XIN Mei, et al. Determination of free amino acids in the pork and its broth cooked by different methods using reversed-phase high performance liquid chromatography coupled with pre-column derivatization [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(10): 1041-1045
- [6] De-Wei Chen, Min Zhang. Non-volatile taste active compounds in the meat of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Food Chemistry, 2007 (104): 1200-1205
- [7] 孙红梅,张春晖,李侠,等.鸡骨素及其酶解液Maillard反应产物滋味成分研究[J].现代食品科技,2013,29(8):1872-1877  
SUN Hong-mei, ZHANG Chun-hui, LI Xia, et al. Taste compounds in maillard reaction products of chicken bone extract and its enzymatic hydrolysate [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(8): 1872-1877
- [8] 郭海涛,潘晗,王振宇,等.固相萃取-高效液相色谱法同时测定羊肉制品中9种杂环胺[J].色谱,2012,30(10):1074-1080  
GUO Hai-tao, PAN Han, WANG Zhen-yu, et al. Simultaneous determination of nine heterocyclic aromatic amines in mutton products by solid phase extraction high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30 (10): 1074-1080
- [9] 毕姗姗,赵改名,柳艳霞,等.煮制条件对卤鸡肉品质的影响[J].食品工业科技,2014,35(8):240-248  
BI Shan-shan, ZHAO Gai-ming, LIU Yan-xia, et al. Effect of cooking conditions on quality of stewed chicken [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(8): 240-248
- [10] 成亚斌,黄凯信,宋贤良,等.不同卤制次数的盐焗鸡卤汁中的营养成分变化规律[J].食品与发酵工业,2014,40(3):129-133  
CHENG Ya-bin, HUANG Kai-xin, SONG Xian-liang. The nutrition change in the brine of water-boiled salted chicken with different marinating times [J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 40 (3): 129-133
- [11] 李艳逢,杜垒,高菲菲,等.盐水鸭卤水中游离氨基酸含量的变化[J].江苏农业学报,2010,26(3):607-612  
LI Yan-feng, DU Lei, GAO Fei, et al. Changes of free amino acid contents in the brine of water boiled salted duck [J]. Jiangsu Journal of Agricultural Science, 2010, 26(3): 607-612
- [12] 陈德尉.熟制大闸蟹风味及冷冻加工技术的研究[D].江苏无锡:江南大学,2007  
CHEN De-wei. Flavor and freezing technology of cooked Chinese mitten crab [D]. Jiangsu Wuyi: Jiangnan University, 2007
- [13] Yamaguchi S, Yoshikawa T, Ikeda S, et al. Measurement of the relative taste intensity of some  $\alpha$ -amino acid and 5'-nucleotides [J]. Journal of Food Science, 1971, 36: p846-p849
- [14] 潘晗,张春晖,王振宇,等.畜禽产品加工过程中有害物质的形成机制及抑制措施[J].食品科学技术学报,2013,31(1):24-29  
PAN Han, ZHANG Chun-hui, WANG Zhen-yu, et al. Formation and inhibition of heterocyclic aromatic amines in processed livestock and poultry products [J]. Journal of Food Science and Technology, 2013, 31(1): 24-29
- [15] 廖国周,张英君,徐幸莲等.传统肉制品中杂环胺的HPLC测定[J].南京农业大学学报,2008,31(4):134-139  
LIAO Guo-zhou, ZHANG Ying-jun, XU Xing-lian, et al. Detection of heterocyclic aromatic amines in traditional meat products by HPLC [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2008, 31(4): 134-139