

江苏地区熏烧烤肉制品质量分析

丁洪流^{1*}, 徐一博², 金萍¹, 府雨月¹

(1. 苏州市产品质量监督检验院, 苏州 215104; 2. 苏州市虎丘区市场监督管理局, 苏州 215104)

摘要: 目的 了解熏烧烤肉制品质量状况。**方法** 对江苏省 13 市 418 批次熏烧烤肉制品进行抽检, 采用最新食品安全国家标准进行检测, 并对检测数据进行分析。**结果** 苯甲酸及其钠盐 2 批次不合格, 苯并[a]芘 1 批次不合格, 4 种多环芳烃之和[苯并[a]芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽以及 1,2-苯并菲总量, 简称为 PAH4]项目有 3 批次超过欧盟限量; 360 批次样品检出多环芳烃, 检出率 86.1%, 分子量相对较低的轻质多环芳烃平均检出率是重质多环芳烃平均检出率的 3.2 倍; 229 批次肉制品进行了肉源性成分鉴定, 发现 21 批次与声称成分不符, 不符合率为 9.2%。**结论** 本次熏烧烤肉制品主要不合格项目为超范围使用食品添加剂、苯并[a]芘超标, PAH4 超过欧盟限量标准; 由肉种成分分析结果可以看出, 存在以低价原料冒充高价原料的情况。

关键词: 熏烧烤肉制品; 质量分析; 江苏; 调研

Quality analysis of smoked and barbecued meat products in Jiangsu province

DING Hong-Liu^{1*}, XU Yi-Bo², JIN Ping¹, FU Yu-Yue¹

(1. Suzhou Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Suzhou 215104, China;
2. Market Supervision Authority of Suzhou New District, Suzhou 215104, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the quality of smoked and barbecued meat products. **Methods** Totally 418 batches of smoked and barbecued meat products in 13 cities of Jiangsu province were sampled and tested by the national food safety standards, and the test data were analyzed. **Results** A totally of 2 batches of benzoic acid and its sodium salt were not qualified, 1 batch of benzo [a] pyrene was not qualified, 3 batches of PAH4(Sum of 4 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons) exceeded the EU limit. The detection rate of PAHs in 360 batches was 86.1%, and the average detection rate of light PAHs with relatively low molecular weight was 3.2 times of that of heavy PAHs. The identification of meat derived components in 229 batches of meat products showed that 21 batches were inconsistent with the claimed components, and the inconformity rate was 9.2%. **Conclusion** The main unqualified items of smoked and barbecued meat products are the over-use of food additives and benzo [a] pyrene projects. PAH4 exceeded the EU limit. The Identification of meat species show that there is a situation of replacing high-price raw materials with low-cost raw materials.

KEY WORDS: smoked and barbecued meat product; quality analysis; Jiangsu province; investigation

基金项目: 江苏省科技厅社会发展项目(BE2016664)

Fund: Supported by Science and Technique Foundation of Jiangsu Province(BE2016664)

*通讯作者: 丁洪流, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量检验。E-mail: hollior@163.com

*Corresponding author: DING Hong-Liu, Ph.D, Professor, Suzhou Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Suzhou 215104, China. Email: hollior@163.com

1 引言

熏烧烤肉制品是以畜禽肉及其可食副产品为原料, 添加相关辅料, 经腌、煮等工序进行前处理, 再以烟气、热空气、火苗或者热固体等介质进行熏烧、焙烤等工艺制成的熟肉制品, 作为一类传统风味食品深受广大消费者, 特别是年轻消费者的喜爱。烧烤工艺赋予了肉特殊的风味和色泽, 但是同时在烧烤过程中, 不可避免给肉制品带来了一定的安全隐患, 例如: 熏烧烤过程产生的以苯并[a]芘为代表的多环芳香烃类化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是烧烤肉制品中较为关注的主要危害因素; 另外由于在熏烧烤过程中添加各类调味品, 掩盖了食品本来的味道, 一般消费者难以识别, 导致名不符实、掺假掺杂情况屡禁不止^[1]。因此, 本研究通过熏烧烤肉制品的专项抽检, 对该类产品进行食品安全风险调查研究, 主要对其 16 种多环芳烃含量以及肉种成分进行测定, 并分析该类产品的不合格项目及其原因, 为监管提供技术支撑, 并为标准跟踪评价提供数据积累。

2 材料与方法

2.1 样品来源

本次质量分析于 2018 年 10 至 2019 年 1 月在江苏省辖区南京、苏州、无锡、常州、镇江、南通、泰州、扬州、盐城、淮安、宿迁、徐州、连云港 13 个大市范围内抽取了烧烤肉制品 418 批次, 抽样以餐饮环节的烧烤店、烧烤摊为主, 其中烧烤店 56 批次, 烧烤摊 362 批次, 肉种而言, 牛肉制品 70 批次, 羊肉制品 75 批次, 猪肉制品 84 批次, 鸡肉制品 104 批次, 鸭肉制品 30 批次, 混合肉制品 55 批次。

2.2 仪器与试剂

H-class 高效液相色谱仪、2695e 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); Lambda35 紫外分光光度仪(美国 Perkinelmer 公司); Microfuge 20R 高速冷冻离心机(美国 Beckman 公司); 7890B/7000C 气相色谱三重四级杆串联质谱仪(美国 Agilent 公司); 7500 实时荧光定量 PCR(美国 ABI 公司)。

乙腈、甲醇、丙酮、乙酸、正己烷(色谱纯, 德国 Merck 公司); 乙酸铵(高纯试剂, 德国 Sigma-Aldrich 公司); 组织基因组 DNA 提取试剂盒(天根生化科技有限公司); Taqman 通用 PCR 混合物 ABI(Taqman Universal PCR master mix, 美国 ABI 公司); 焦碳酸二乙酯处理水(diethyl pyrocarbonate, 简称 DEPC 处理水)、引物、探针合成(生工生物工程(上海)股份有限公司); 无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.3 检验项目和依据

检验项目为护色剂亚硝酸盐、防腐剂苯甲酸及其钠盐、山梨酸钾及其钾盐、脱氢乙酸及其钠盐, 污染物多环芳烃(萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]蒽、苯并[k]蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]花)、多环芳烃总量、四种多环芳烃之和(苯并[a]芘、苯并[a]蒽、苯并[b]蒽以及 1,2-苯并菲总量, 简称为 PAH4)、肉种成分分析, 检验方法、判定标准及标准值见表 1 所示。

样品前处理和检验过程严格按照标准方法执行, 每检验批增加空白和质控样, 尤其是肉种成分鉴定由于方法灵敏度高, 样品前处理需要特别注意: 处理前先用流水对样品进行冲洗, 采用剪刀从不同部位剪取样品放置于一次性 EP 管中, 采用一次性研磨棒对样品进行匀质处理, 取匀质样品进行 DNA 提取。匀质过程不同肉类分开处理, 防止不同动物源性污染; 检验过程需同时做空白、阴性对照、阳性对照。

3 结果与分析

3.1 护色剂——亚硝酸盐

食品添加剂使用标准 GB 2760-2014^[2]规定, 亚硝酸钠、亚硝酸钾可作为护色剂、防腐剂, 用于腌腊肉制品、酱肉肉制品和熏、烧、烤肉等加工, 并规定了以上产品中最大残留量应小于等于 30 mg/kg。然而, 原卫生部、国家食品药品监督管理局 2012 年第 10 号公告规定^[3]: 禁止餐饮服务单位采购、贮存、使用食品添加剂亚硝酸盐。

本次产品质量调研中未发现亚硝酸盐项目超标情况, 检测数据分布见表 2, 其中 153 批次未检出亚硝酸盐, 占比 36.6%, 检测值 1~10 mg/kg 的有 233 批次, 占比 55.7%; 大于 10 mg/kg 的有 33 批次, 占比 7.7%, 超过 20 mg/kg 的有 5 批次, 最高 28 mg/kg。对于检出亚硝酸盐的样品因无法分辨原料处理是烧烤店自己处理, 还是购买了生产企业的半成品, 故无法确认成品中检出的亚硝酸盐来源于餐饮环节还是生产环节, 因而只能暂且按照 GB 2760 规定的 30 mg/kg 限量执行。

3.2 防腐剂——苯甲酸及其钠盐、山梨酸及其钾盐、脱氢乙酸及其钠盐

样品进行了苯甲酸及其钠盐(以苯甲酸计)、山梨酸及其钾盐(以山梨酸计)、脱氢乙酸及其钠盐(以脱氢乙酸计)3 种防腐剂项目检测。其中共有 7 批次样品检出苯甲酸及其钠盐, 其中有 2 批次检测结果分别为 0.40、0.34 g/kg, 按照 GB 2760-2014, 该类产品不得使用苯甲酸类防腐剂, 属于超范围使用防腐剂; 另有 5 批次检出少量苯甲酸, 浓度在 0.03~0.07 g/kg 范围内, 由于无法排除调味料的带入, 因而未判定为不合格。其他 2 种防腐剂山梨酸及其钾盐(以山梨酸计)、脱氢乙酸及其钠盐(以脱氢乙酸计)有少数检出, 但数值均在 GB 2760-2014 规定的使用范围内。

表 1 熏烧烤肉制品检测项目及依据
Table 1 Inspection items and inspection basis for smoked and barbecued meat products

序号	检验项目	判定标准	标准值	检测方法
1	亚硝酸盐(以亚硝酸钠计)	GB 2760-2014《食品添加剂使用标准》 ^[2]	≤30 mg/kg(生产环节) 不得使用(餐饮环节)	GB 5009.33-2016《食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》 ^[3] 第二法
2	苯甲酸及其钠盐(以苯甲酸计)	GB 2760-2014	不得使用	GB 5009.28-2016《食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》 ^[4] 第一法
3	山梨酸及其钾盐(以山梨酸计)	GB 2760-2014	≤0.075 g/kg	GB 5009.28-2016 ^[4] 第一法
4	脱氢乙酸及其钠盐 (以脱氢乙酸计)	GB 2760-2014	≤0.5 g/kg	GB 5009.121-2016《食品中脱氢乙酸的测定》 ^[5] 第二法
5	胭脂红	GB 2760-2014	不得使用	GB/T 9695.6-2008《肉制品 胭脂红着色剂测定》 ^[6]
6	多环芳烃	GB 2762-2017《食品中污染物限量》 ^[7] 参照欧盟限量 ^[8]	苯并[a]芘≤5.0 μg/kg; PAH4≤30.0 μg/kg	GB 5009.265-2016《食品中多环芳烃的测定》 ^[9] 第二法 牛羊猪源性 SN/T 2051-2008《食品、化妆品和饲料中牛羊猪源性成分检测方法 实时 PCR 法》 ^[10]
7	肉种成分鉴定	标签明示或店主确认	/	牛源性 SN/T 2557-2010《畜肉食品中牛成分定性检测方法 实时荧光 PCR 法》 ^[11] 鸡源性 SN/T 2978-2011《动物源性产品中鸡源性成分 PCR 检测方法》 ^[12] 鸭源性成分按照自建方法 ^[11]

表 2 熏烧烤肉制品亚硝酸盐项目检测数据分布
Table 2 Detection data of nitrite in smoked barbecued meat products

检出值	未检出(<1)	1 ≤ n ≤ 10	10 < n ≤ 20	20 < n ≤ 30
检出数量	153	233	27	5
占比/%	36.6	55.7	6.5	1.2

苯甲酸钠、山梨酸钾、脱氢乙酸钠是很常用的食品防腐剂,有抑制真菌、细菌、霉菌生长的作用,苯甲酸钠半致死量(half lethal dose, LD₅₀)(大鼠经口)为 504070 mg/kg,山梨酸钾 LD₅₀(大鼠经口)是 504920 mg/kg,脱氢乙酸钠 LD₅₀(大鼠经口)为 5700 mg/kg^[14]。根据毒性分级,均属于低毒物质,一般情况下,若苯甲酸钠含量超标不多,不会对人体的健康产生多大不良影响。但是对于生产商而言,这样的产品即属于不合格产品,不能在市面上销售;超范围使用防腐剂的主要原因:1)生产经营者对食品安全标准 GB 2760 不了解,不清楚哪类食品可以使用,哪类食品不能使用;2)食品添加剂使用不规范、生产加工过程把控不严;3)原材料中可能已经使用,对原料把关不严;4)为了延长保质期故意超范围添加。

根据以上结果,苯甲酸及其钠盐等食品添加剂使用方面,仍需企业严格控制、规范使用,监管部门重点监管。

3.3 色素——胭脂红

样品进行了色素胭脂红项目的检测,结果均未检出。

3.4 污染物——多环芳烃类

3.4.1 多环芳烃各组分

本次调研分析 418 批次样品,多环芳烃有 58 批次未检出,有检出的 360 批次,该类样品检出率为 86.1%,多环芳烃各组分检出率和检出值范围如表 3 所示。其中分子量相对较低的轻质多环芳烃如苯、萘、菲、蒽、荧蒽平均检出率为 39.5%,其中菲检出率达到 66%,最高值 385.8 μg/kg;而分子量相对较高的重质多环芳烃平均检出率为 12.4%,其中苯并[k]荧蒽检出率只有 0.2%,检出值最高也只有 4 μg/kg。因而,轻质多环芳烃平均检出率为重质多环芳烃的 3.2 倍。

通过本次检测可以发现,同样是肉制品,因加工工艺

不同, PAHs 数据相差很大; 同是烧烤肉制品, 不同的烧烤店加工制作的数据也不一样。各个店的烧烤模式不一样(有炭烤、电烧烤、燃气烤等), 因 PAHs 来源广泛, 但在烧烤过程中, 食材边加热边吸收下面燃烧的材料所释放的热气和烟气, 这也是主要来源之一。烧烤加工过程因人掌控, 食物的生熟判断, 炭火的大小等会造成食物本身不同程度的脂肪焦化与裂解。这都会造成各个烧烤店之间 PAHs 数据的差异。

表 3 熏烧烤肉制品中多环芳烃各组分检出率和检出值范围
Table 3 Detection rate and value range of PAHs components in smoked and barbecued meat products

检 验 项 目	阳性样本数量	检出率/%	阳性样本结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
萘	185	44	8.5~278.8
萘烯	61	15	3~74.2
芴	18	4	1.1~14.5
芴	130	31	2.3~79.2
菲	336	80	5~385.8
蒽	195	47	1.7~78.8
荧蒽	269	64	1.7~75.4
芘	128	31	1.7~43.6
苯并[a]蒽	170	41	2~26
1,2-苯并菲	159	38	2~18
苯并[b]荧蒽	78	19	2.2~11.6
苯并[k]荧蒽	1	0.2	4
苯并[a]芘	118	28	2~8.4
茚并[1,2,3-c,d]芘	38	9	2~4.8
二苯并[a,h]蒽	37	9	1.5~3.9
苯并[g,h,i]芘	38	9	1.8~3.2
总量	360	86	2.2~772.3

3.4.2 苯并[a]芘

苯并[a]芘是熏烧烤肉制品中最常检出、毒性最强的多环芳烃, 食品中污染物限量标准 GB 2762-2017 规定熏烧烤肉制品中苯并[a]芘不得超过 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, 欧盟规定出售给最终消费者的热处理肉制品中苯并[a]芘不得超过

$5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[9]。本次质量调研抽检了 418 批次熏烧烤肉制品, 进行苯并[a]芘的检测, 经检测有 1 批次含量为 $8.4 \mu\text{g}/\text{kg}$, 超过 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, 判定为不合格。

3.4.3 4 种多环芳烃总量

目前, 国内对于 PAH4 没有限量要求, 欧盟规定出售给最终消费者的热处理肉制品中 PAH4 不得超过 $30.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, 并且认为 PAH4 比苯并[a]芘作为多环芳烃标志物更合适^[9]。

参照欧盟的限量, 对此次 PAH4 的检测结果进行一个数据分布的统计, 具体分布情况见表 4, 其中未检出有 200 批次, 占比 47.8%; 有 3 批次样品含量在 $30.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 以上, 占比 0.7%, 最高值达到 $61.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。食品科学委员认为已有明确的动物实验证明: 苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[j]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[e]芘、茚并[1, 2, 3-c, d]芘、二苯并[a, h]蒽、苯并[g, h, i]芘等多环芳烃具有致癌性、致突变和遗传毒性^[15]。鉴于 4 种多环芳烃总量的危害性较大, 建议适时制定该项目限量指标, 降低风险。

3.5 肉种成分分析

对标签明示或店主声称牛、羊、猪成分的熏烧烤肉制品进行了牛、羊、猪、鸡、鸭源性成分鉴定, 除却明示混合肉制品、明示鸡肉制品及从外形能判别种类的产品未检测, 单一成分产品共检测牛肉制品 70 批次, 羊肉制品 75 批次, 猪肉制品 84 批次, 共涉及 80 家生产企业, 总体情况见表 5。牛肉制品共检测 70 批次, 经检测中有 4 批次未检出牛源性成分, 其中 3 批次检出猪源性成分, 1 批次检出鸭源性成分。羊肉制品 75 批次有 5 批次未检出羊源性成分, 其中 4 批次检出猪源性成分, 1 批次鸭源性成分, 不符合率为 6.7%。猪肉制品共检测 84 批次, 其中 10 批次检出鸡源性成分, 1 批次同时检出猪源性成分也检出鸡源性成分。另有 1 批次样品牛、羊、猪、鸡及鸭源性成分均未检出, 为了进一步确证产品成分, 参照 Laube 等^[16]进行了通用肉成分的测定, 测定结果为“未检出”, 查看产品信息可以得知该产品为一个香肠样品, 无外包装信息, 观察形态该产品主要为淀粉, 未见肉组织形态, 故而该产品为一个不含肉成分的产品。

由肉种成分分析结果可以看出, 以猪肉、鸡肉、鸭肉冒充牛羊肉, 以鸡肉冒充猪肉, 以低价肉冒充高价肉的现象还是存在, 价格差异产生的商业利益驱动了掺假掺杂的行为的发生。建议加强企业诚信自律, 监管部门加大监管力度。

表 4 多环芳烃各组分检出率和检出值范围
Table 4 Detection rate and value range of PAHs components

检出值	未检出	未检出 $< n \leq 10$	$10 < n \leq 20$	$20 < n \leq 30$	$30 < n$
批次数	200	140	65	10	3
占比/%	47.8	33.5	15.6	2.4	0.7

表 5 肉种成分鉴定结果
Table 5 Identification of meat-derived components

分类	所检样品数	不符合数	不符合率/%
牛肉制品	70	4	5.7
羊肉制品	75	5	6.7
猪肉制品	84	12	14.3
总计	229	21	9.2

4 结 论

本次熏烧烤肉制品主要不合格项目为超范围使用食品添加剂、苯并[a]芘超标, PAH4 超过欧盟限量标准; 由成分鉴定结果可以看出, 仍然存在以低价原料冒充高价原料的情况。建议相关监管部门应加大对烧烤摊、食杂餐饮店的监管力度, 杜绝肉制品掺杂掺假行为。同时建议适时制定 PAH4 限量标准, 制定肉源性成分定量检测方法标准, 为监管部门提供相应的技术支持。

参考文献

- [1] 金萍, 丁洪流, 李培, 等. 实时荧光 PCR 快速筛选食品中鸭源性成分[J]. 食品工业科技, 2013, 18: 61-67.
Jin P, Ding HL, Li P, *et al*. Rapid screening of duck derived components in food by real-time fluorescent PCR [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2013, 18: 61-67.
- [2] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2014 National food safety standard-Standards for use of food additives [S].
- [3] GB 5009.33-2016 食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S].
GB 5009.33-2016 National food safety standard-Determination of nitrite and nitrate in food [S].
- [4] GB 5009.28-2016 食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定[S].
GB 5009.28-2016 National food safety standard-Determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in food [S].
- [5] GB 5009.121-2016 食品安全国家标准 食品中脱氢乙酸的测定[S].
GB 5009.121-2016 National food safety standard-Determination of dehydroacetic acid in food [S].
- [6] GB/T 9695.6-2008 肉制品 胭脂红着色剂测定[S].
GB/T 9695.6-2008 Meat products-Determination of artificial colour ponceau 4R [S].
- [7] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of pollutants in food

[S].

- [8] Official Journal of the European Union, NO 835/2011, Maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs, amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs [S].
- [9] GB 5009.265-2016 食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定[S].
GB 5009.265-2016 National food safety standard-Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food [S].
- [10] SN/T 2051-2008 食品、化妆品和饲料中牛羊猪源性成分检测方法 实时 PCR 法[S].
SN/T 2051-2008 Determination of bovine, ovine, porcine-derived materials in food, cosmetic and feed-Real-time PCR method [S].
- [11] SN/T 2557-2010 畜肉食品中牛成分定性检测方法 实时荧光 PCR 法[S].
SN/T 2557-2010 Determination of qualification of ingredient in meat product-Real time PCR method [S].
- [12] SN/T 2978-2011 动物源性产品中鸡源性成分 PCR 检测方法[S].
SN/T 2978-2011 PCR method for the detection of chicken components in animal derived products [S].
- [13] 关于禁止餐饮服务单位采购、贮存、使用食品添加剂亚硝酸盐的公告(2012 年第 10 号)[EB/OL]. [2012-06-12]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s7891/201206/2ee4444501fe41e1b726325330fb2d94.shtml>
Announcement on banning the purchase, storage and use of food additive nitrite by catering service units (No. 10, 2012) [EB/OL]. [2012-06-12]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s7891/201206/2ee4444501fe41e1b726325330fb2d94.shtml>
- [14] 牟冠文, 李光浩. 食品防腐剂的使用安全[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 3: 528-530.
Mou GW, Li GH. Safety use of food preservatives [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2007, 3: 528-530.
- [15] European Food Safety Authority. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food—scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain [J]. *EFSA J*, 2008, 724: 1-114.
- [16] Laube I, Zagon J, Spiegelberg A, *et al*. Development and design of a 'ready-to-use' reaction plate for a PCR-based simultaneous detection of animal species used in foods [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2007, 42(1): 9-17.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



丁洪流, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量检验
E-mail: hollior@163.com