

烟熏液的形成与应用

王飞¹, 乔明武^{1,2}, 黄现青^{1,2*}, 宋莲军^{1,2}, 赵建生³, 薛桂中¹, 孟少华³

¹ 河南农业大学食品科学技术学院 郑州 450002

² 河南省食品加工与流通安全控制工程技术研究中心 郑州 450002

³ 河南双汇投资发展股份有限公司 河南漯河 462000

摘要 烟熏液是生物质材料在高温下裂解冷凝并精制后的棕褐色混合物,含有酚类、醛类、酮类、酸类、酯类等物质。烟熏液具有的风味和色泽赋予食品独特的品质,其中的酚类、羰基化合物和有机酸等具有抑菌防腐、抗氧化功效。经烟熏液熏制的食品风味独特,保质期长,在畜产品、水产品等应用广泛。本文综述烟熏液主要成分的形成过程及在食品工业的应用,针对烟熏食品特点,为开发高效呈色、呈味、抑菌、抗氧化的复配烟熏液提供参考。

关键词 烟熏液; 形成; 酚类; 羰基化合物; 有机酸; 应用

文章编号 1009-7848(2022)09-0386-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.09.039

烟熏液又叫烟熏香料,是生物质材料在缺氧条件下,经热解反应器在 400℃左右慢速热解生成的烟雾,冷凝并收集后进一步精制得到的深棕色液体^[1]。烟熏液与传统烟雾熏烤相比,具有环保,操作方便,降低有害物质含量等优点,在食品工业中广泛应用,如中式熏肉、熏鱼、熏鸡、熏干,西式香肠、火腿、培根等,还有腌制料、酱卤制品等^[2]。

生物质材料在热解过程中化学键断裂和重新聚合,经脱羧基反应、脱羰基反应、羟醛缩合反应和裂解反应,生成的可凝性物质包括水和 100 多种有机物,其中含水量在 90%左右,pH 值为 2~3,主要成分为酚类、羰基化合物和有机酸,也是烟熏液中的功能成分^[3]。这些功能成分可以促使细菌细胞膜通透性改变^[4],抑制相关酶的活性^[5];促使遗传物质降解而发挥抑菌作用^[6];具有清除自由基和抑制脂质氧化的抗氧化功能^[7];含有色素和多种风味成分,改善产品的色、香、味^[8]。此外,还具有物理和医学功能,已开始应用于其它行业^[9]。

制备烟熏液的生物质材料来源广泛,如苹果木、梨木、桉木、山楂核、核桃壳等,且不同生物质中的木质素、纤维素、半纤维素裂解途径复杂多样,导致制备的烟熏液组分存在差异。本文综述木

质素、纤维素、半纤维素形成烟熏液的过程以及烟熏液的应用研究,包括烟熏液中有机物在抑制食源性致病菌和抗氧化活性方面的研究,以及赋予食品良好的风味及色泽,从而替代传统烟熏。

1 烟熏液的形成机理

影响烟熏液的形成因素繁多,如原料类型、热解温度、热解时间、粒径、催化剂、外源添加物、升温速率、设备类型等都会影响反应进程,并且这些因素之间存在显著的交互作用,例如不同原料中木质素、纤维素、半纤维素的类型和含量不同,并且 3 种成分的热解温度区间存在差异;热解温度、热解时间与升温速率三者紧密联系,热解温度越高,物料升温速率越快,导致热解时间变短;原料粒径会影响传质传热效率,且能影响物料的升温速率;催化剂通常会降低热解进程反应的活化能,继而与热解温度紧密联系;不同热解设备的热解效率不同,同样对热解过程产生影响。因此,热解过程的复杂性导致烟熏液中各种成分的生成途径并不清楚。目前,为了初步了解生物质的热解机理,研究人员主要从生物质中分离出木质素、纤维素、半纤维素,并建立各种模型化合物进行生成机理的研究。下文主要介绍了 Shen 等^[10]综合前人的研究,提出木质素 C₉ 单元的自由基链反应,纤维素的 D-吡喃葡萄糖环单元的热分解途径及组成半纤维素的木聚糖、O-乙酰基木聚糖和 4-O-甲基葡萄糖醛木聚糖单元的热分解途径。由于生物

收稿日期: 2021-09-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1606200)

作者简介: 王飞(1996—),男,硕士生

通信作者: 黄现青 E-mail: hxq8210@126.com

质是结构复杂的高分子化合物，不同来源和分离方法分离出的木质素、纤维素和半纤维素也存在差异。以下介绍仅仅使用代表性的模型化合物对生物质热解进行初步探索，烟熏液中各种成分的生成途径有待进一步研究。

1.1 木质素的热解过程

木质素是由愈创木基、紫丁香基、对羟基 3

个基本单元构成,通过 C-C 键和 C-O 键连接而成的立体结构,含有丰富的苯环、酚羟基、羰基、羧基等基团，热解中化学键断裂后重新组合生成小分子化合物,进而生成愈创木基酚、紫丁香基酚、对羟基苯基酚等酚类化合物^[11]。程辉等^[12]研究木质素热解机理，结果表明木质素在热解中发生旧化学键的断裂和新化学键的重组,依次是 80~120 ℃水分

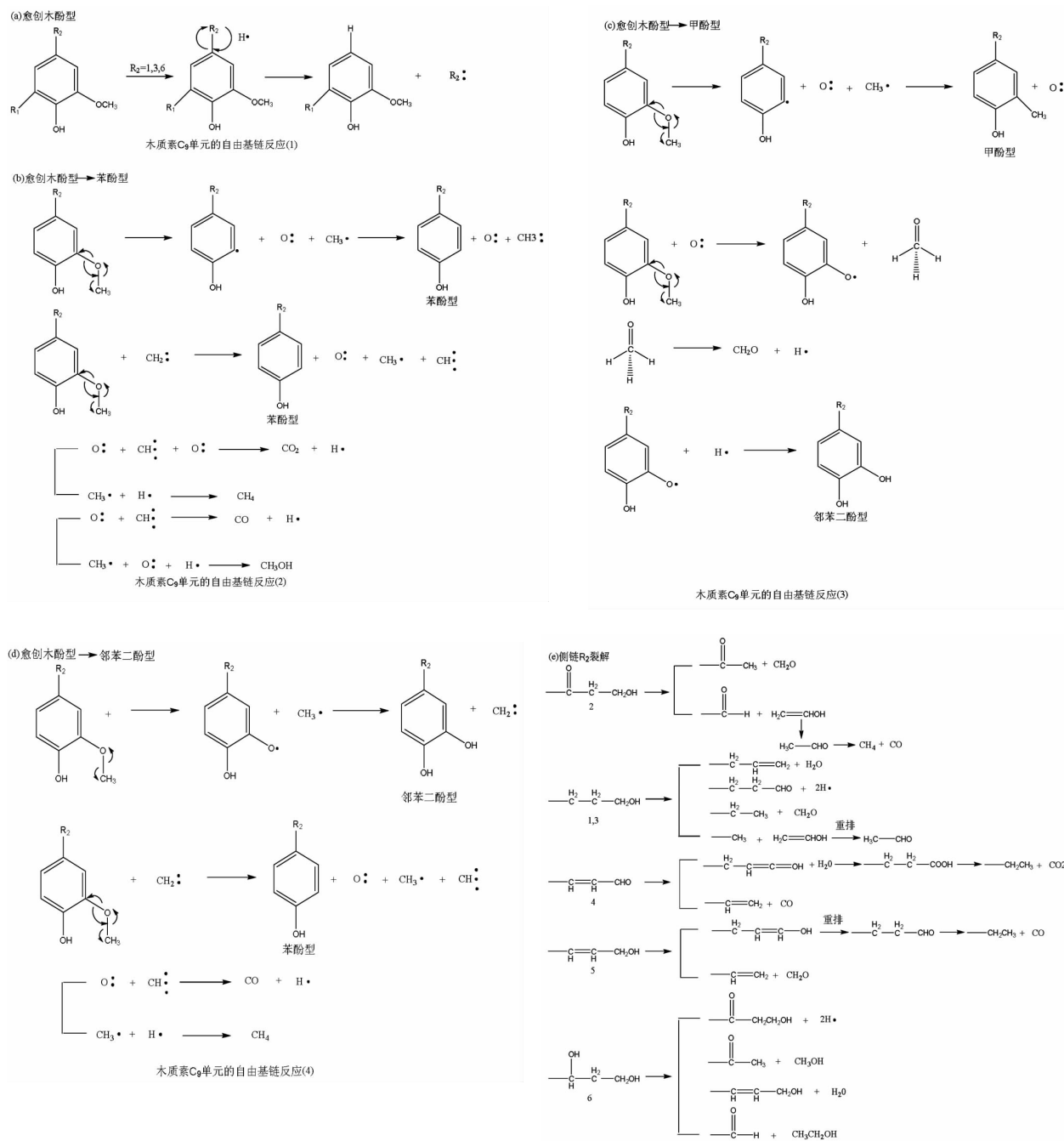


图 1 木质素基本结构 C₉ 单元的热解反应机理图^[10]

Fig.1 The reaction mechanism for the thermolysis of the lignin monomeric (C₉) units^[10]

挥发、320~380 °C连接苯环的官能团发生断裂和重组、750~800 °C苯环断裂和重新聚合形成多核芳烃类物质。因此,木质素的热解温度区间较宽,在温度为200~300 °C,连接强度较低的醚键发生C-O断裂,分解形成低聚物,如愈创木酚等;当温度为300~400 °C,大部分C-C键变得不稳定而发生断裂,导致与芳香环连接的侧链断裂和木质素的热解速率变快;当温度>400 °C时,甲氧基中的O-CH₃键断裂,生成苯酚型、甲酚型、邻苯二酚型等^[13]。木质素基本结构C₆单元的热解反应机理见图1。该过程主要是愈创木酚单元经过自由基诱

导重排和脱甲氧基化,生成酚类物质;侧链通过分子重排、烷基化等反应生成CO、CO₂、CH₄、HCHO、CH₃OH等物质^[10]。

1.2 纤维素的热解过程

纤维素是由β-1,4糖苷键连接而成的线性结构,热解过程发生解聚,主要是糖苷键断裂、分子重排及脱水,生成脱水糖、呋喃类化合物、小分子羰基化合物、小分子酸、醇类、酯类、烃类等产物。纤维素热解反应机理见图2。该过程主要包括一部分D-吡喃葡萄糖单元脱水形成脱水己糖和左旋葡萄糖,另一部分经过开环、脱水形成羟基乙

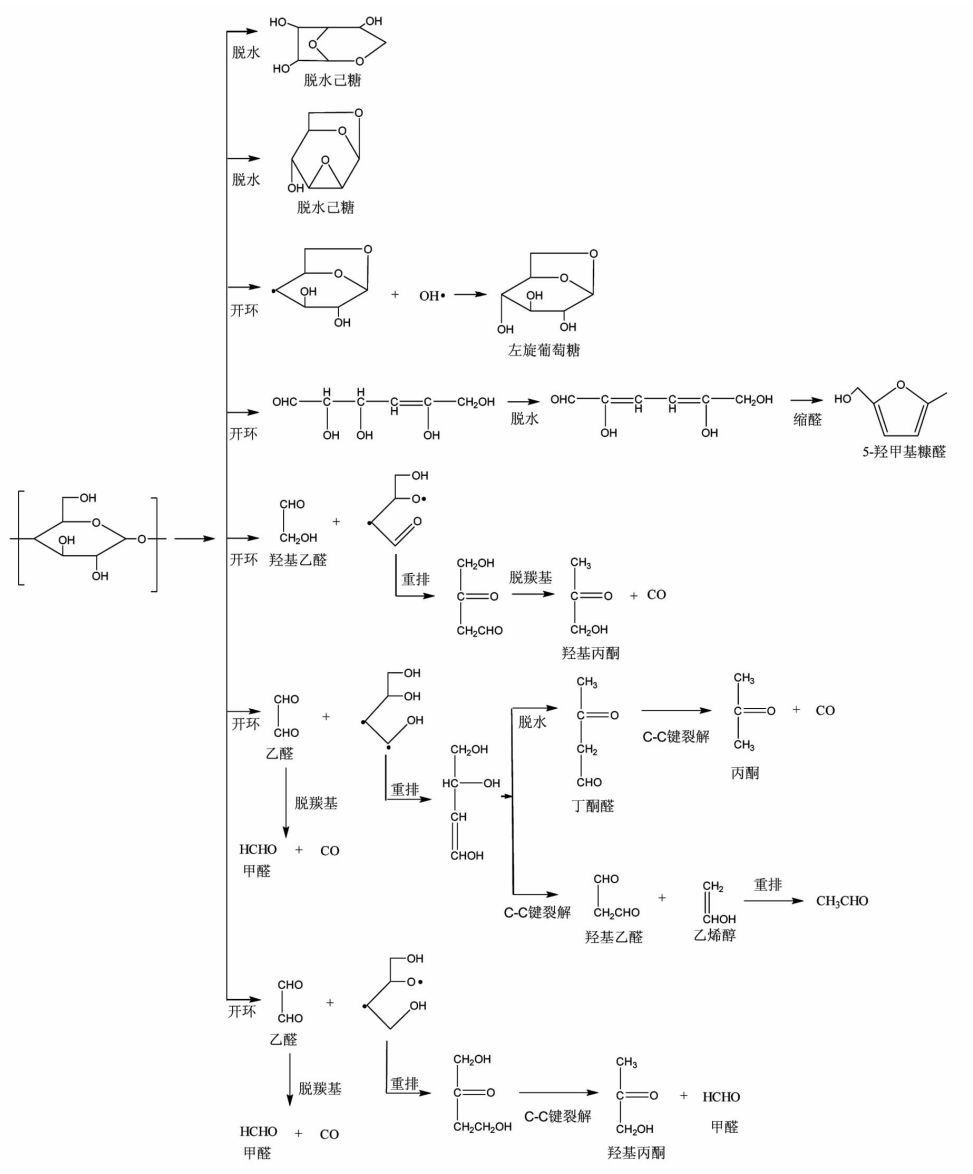


图2 纤维素热解反应机理图^[14]

Fig.2 The reaction mechanism for the thermolysis of cellulose^[14]

醛、羟基丙酮、甲醛、丙酮、丁酮醛等醛酮类物质,主要概括为 3 个方面。①左旋葡萄糖及脱水糖的生成:纤维素单体通过缩醛反应使糖苷键中的 O-C₄ 键断裂,释放出自由基 OH·;然后自由基与 C₄· 结合生成左旋葡萄糖。热解过程中,纤维素分子内发生转糖基反应,糖苷键被羟基攻击而断裂,继而形成新的糖苷键,经过重排生成脱水己糖。②5-羟甲基糠醛的生成:纤维素分解形成葡萄糖单体,经过开环形成具有羰基的 C₆ 产物,然后发生脱水反应形成两个双键的 C₆ 产物,最后通过缩醛反应,形成 5-羟甲基糠醛。③C₁、C₂ 和 C₃ 生成:葡萄糖单体开环形成羟基乙醛、乙二醛和 C₄ 碎片产物,乙二醛脱羰基形成甲醛和一氧化碳。C₄ 碎片产物一方面通过脱水和脱羰基形成羟基丙酮和一氧化碳;或者通过脱水和 C-C 裂解形成羟基丙酮和甲醛。另一方面,C₄ 碎片产物通过脱水形成丁酮醛和水,丁酮醛又发生 C-C 裂解形成丙酮和一氧化碳;或者 C₄ 碎片产物裂解生成羟基乙醛和乙烯醇,乙烯醇通过分子重排形成乙醛^[14]。

1.3 半纤维素的热解过程

与纤维素相比,半纤维素的含量较低,结构复杂、热稳定性较差,与纤维素热解产物种类相似,但产物分布却有很大差别。半纤维素的 3 种基本单元木聚糖、O-乙酰基木聚糖和 4-O-甲基葡萄糖醛木聚糖热解反应机理见图 3,该过程主要是木聚糖、O-乙酰基木聚糖和 4-O-甲基葡萄糖醛木聚糖经过开环生成羟基乙醛、丙二醛、C₃ 和 C₅ 等开环结构,然后开环结构经过脱羰基、脱甲基、C-C 键裂解、开环反应生成羟基乙醛、糠醛、乙酸等小分子化合物,主要分为 3 个方面。

①木聚糖单元热解途径:木聚糖单元上的糖苷键断裂和重排形成脱水吡喃木糖,然后经开环反应,一方面形成羟基乙醛、丙二醛和 C₃ 结构,C₃ 结构经过 C-C 键裂解、脱羰基等反应生成丙二醛、乙醛、乙醇、甲醛、甲烷等产物;另一方面形成 C₅ 结构,C₅ 结构通过分子重排和脱羰基形成丙酮和一氧化碳,或者通过环化反应生成糠醛。②O-乙酰基木聚糖单元热解途径:O-乙酰基木聚糖单元开环后的 C₄ 结构经过 3 种途径分解。途径一是通过 C-C 键裂解形成丙醛和丙二醛,丙醛脱甲基形成乙醛,而丙二醛脱羰基形成乙醛和一氧化碳;

途径二是通过脱羰基形成一氧化碳和 2-羟基丙醛,2-羟基丙醛发生分子重排和 C-C 键裂解形成丙酸、甲醛和乙醛。途径三是通过分子重排和脱羰基形成丙酮和一氧化碳。③4-O-甲基葡萄糖醛木聚糖单元热解途径:4-O-甲基葡萄糖醛木聚糖单元开环后形成 C₄ 结构和 C₅ 结构。C₄ 结构经过重排和脱羰基形成丙酮和一氧化碳。C₅ 结构一方面经过脱羰基和脱水重排,最终生成一氧化碳、羟基乙醛、乙醛、丙酮和糠醛;另一方面,经过脱羰基形成一氧化碳、羟基乙醛和乙酸^[15]。

综上所述,生物质在低温下发生脱水反应,随着温度的升高,高分子物质经过裂解、分子重排等反应生成水、酚类、醛类、酯类、呋喃类、醇类等小分子有机物。生物质的基本结构复杂多样,分解途径繁多,主要包括木质素上的官能团从苯环上裂解和木质素单元间的化学键断裂;纤维素是由 D-吡喃葡萄糖环连接而成的线性高分子,热解过程破坏其中的氢键形成左旋葡萄糖及脱水糖,然后进一步裂解生成醛酮化合物;半纤维素是木聚糖单元与阿拉伯糖等单糖连接而成的杂多糖,以非共价键的形式与纤维素相连,通过自由基反应生成六元环和脂肪族化合物等中间产物,然后经过进一步转化形成小分子醛酮、糠醛等化合物。此外,烟熏液中还有非热解途径产生的物质,这些是生物质本身所含有的,在热解中随着烟气而溢出,如黄酮类、多酚类等生物活性成分,它们对烟熏液的风味和色泽产生影响,是未来研究的方向。

2 烟熏液的应用研究进展

酚类、羰基化合物、有机酸等是烟熏液中主要功效成分,具有抑菌防腐、抗氧化、改善食品风味和色泽的作用。不同烟熏液的功效成分和含量存在差异,表 1 列举出几种烟熏液中挥发性物质的种类及含量。

2.1 防腐抑菌研究

酚类是烟熏液中主要的抑菌成分。如山楂核烟熏液 II 号中的酚类物质相对含量为 68.5%^[25];两种椰子壳烟熏液酚类物质相对含量是 90.75%^[24]和 28.25%^[22]。且烟熏液酚类以单酚为主,如愈创木酚、苯酚、4-甲基愈创木酚、丁香酚、烷基丁香酚等^[26]。这些酚类对多种致病菌具有抑制功效,

表 1 烟熏液中挥发性物质的种类和相对含量

Table 1 Types and relative contents of volatile compounds in liquid smoke

烟熏液种类	GC-MS 测定挥发性物质的相对含量/%			参考文献
	酚类	羰基化合物	酸类	
苹果木	68.33	27.60	未检出	[16]
核桃木	69.95	23.22	未检出	
山楂核	82.53	11.50	未检出	
苹果木	36.15	30.06	1.81	[17]
华鲁 I 号	24.10	31.95	1.04	
华鲁 II 号	33.48	41.51	0.95	
金牛山 II 号	37.19	31.72	1.17	
红箭 Smoke poly c-10	8.84	21.22	2.77	
龙眼木(200 °C 干馏)	69.38	11.65	3.66	[18]
龙眼木(300 °C 干馏)	72.31	10.90	未检出	
龙眼木(400 °C 干馏)	72.60	11.74	未检出	
龙眼木	73.41	15.47	未检出	[19]
荔枝木	63.24	23.24	未检出	[20]
椰子纤维(100 °C 干馏)	>47.43	>2.96	>44.29	[21]
椰子纤维(200 °C 干馏)	>53.3	>6.51	>36.16	
椰子纤维(300 °C 干馏)	>42.6	>19.9	>53.85	
椰子纤维(400 °C 干馏)	>49.92	>6.22	>41.74	
椰子壳(100 °C 干馏)	>25.84	>5.24	>64.11	
椰子壳(200 °C 干馏)	>19.84	>4.68	>62.82	
椰子壳(300 °C 干馏)	>49.89	>3.14	>18.1	
椰子壳(400 °C 干馏)	>31.21	>2.09	>56.19	
肉桂(100 °C 干馏)	>11.72	>7.32	>59.63	
肉桂(200 °C 干馏)	>23.65	>12.34	>16.77	
肉桂(300 °C 干馏)	>24.89	>19.61	>12.77	
肉桂(400 °C 干馏)	>18.11	>17.77	>16.69	
椰子壳(纳米胶囊)	28.25	7.53	60.84	[22]
稻壳(自制)	约 73.1	约 10.3	约 4.3	[23]
榴莲树皮(350 °C 干馏)	0.52	23.37	43.36	[1]
榴莲树皮(400 °C 干馏)	4.79	21.44	47.41	
榴莲树皮(450 °C 干馏)	2.91	27.71	41.33	
椰子壳(350~420 °C)	90.75	3.71	未检出	[24]

Swastawati 等^[27]研究表明玉米芯烟熏液对致病菌如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、哈维氏弧菌和副溶血性弧菌起抑制作用, Pilevar 等^[28]研究刺槐精油和烟熏液对金黄色葡萄球菌的抑菌效果, 研究表明烟熏液抗菌活性优于刺槐精油, 且二者无协同效应。

有机酸是烟熏液中次要的抑菌成分。Wei 等^[3]对核桃枝烟熏液的分析表明, 有机酸的含量

(30.78%)略低于酚类物质含量(32.68%)。烟熏液中的有机酸主要是乙酸、丙酸、丁酸等, 电离出氢离子而使烟熏液显酸性, 且具有刺激性气味。这些有机酸是弱酸, 不易解离, 具有亲脂性而吸附细胞膜, 酸性物质进入胞内后改变 pH 值, 影响细胞生理功能, 抑制生物被膜的形成, 降低菌体内蛋白酶活性, 同时穿过细胞膜破坏 DNA, 从而抑制细菌生长^[29]。

烟熏液中的酚类和有机酸会抑制多种食源性致病菌的生长繁殖,从而延长食品的保质期 Martin 等^[30]研究表明烟熏液可显著抑制法兰克福香肠表面细菌的生长,且不会影响香肠的感官品质。Kılınc 等^[31]用烟熏液浸渍处理虹鳟鱼片,结果表明烟熏液可抑制单核细胞增生李斯特菌的生长繁殖,但不能消灭该细菌,因此可以与其它杀菌方式(如高温)联用来增强抑菌效果。Ceylan 等^[32]用壳聚糖包裹烟熏液制成纳米胶囊,应用到海鲑鱼中,结果表明,纳米胶囊抑制嗜氧菌、嗜冷菌、酵母菌和霉菌的生长,延缓海鲑鱼片中微生物生长。Montazeri 等^[33]用烟熏液冷熏鲑鱼,结果表明烟熏液可以抑制李斯特菌生长繁殖并杀死一部分病菌。Chatzikiriakidou 等^[34]用 0.2%浓度的烟熏液处理鲭鱼,与空白组相比,烟熏液处理组挥发性盐基氮值显著降低,从而延长产品的保质期。

烟熏液中的抑菌物质多样,主要包括酚类和有机酸类,此外还有一些酯类和醇类同样具有抑菌功效,它们能对多种食源性致病菌起抑制作用,如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等。目前,仅从总体来探究烟熏液的抑菌功效,尚未对烟熏液中的抑菌成分进行分离和提纯,各个成分间的协同抑菌功效的研究尚未进行。通过对烟熏液抑菌方面的研究,可以开发出新型安全的天然抑菌剂,扩展烟熏液的使用范围,丰富抑菌剂的种类。

2.2 抗氧化研究

烟熏液是天然的抗氧化剂,抗氧化作用优于人工合成的。Soares 等^[35]用 DPPH 自由基清除法对烟熏液及人工合成抗氧化剂 BHT、BHA 的抗氧化活性进行测定,研究表明 3 种抗氧化物质的 IC_{50} 分别为 0.24, 0.05, 0.17。Rungruang 等^[36]研究表明桉树烟熏液萃取物的自由基清除能力随酚类浓度的增加而增强,这表明酚类化合物在清除自由基活性中起决定性作用,且桉木烟熏液萃取物与 BHA 具有相似的抗氧化活性。

烟熏液的抗氧化作用可延缓食物的氧化变质,延长贮存期。Coronado 等^[37]将烟熏液与传统木材烟熏联合使用生产培根,并与单一木材烟熏对比。结果表明,联合使用更有效抑制脂质氧化。谿银强等^[38]在咸鸭蛋的制作中,腌制液中加入 2.5% 的烟熏液可抑制脂质和蛋白质氧化,改善制品结

构和色泽。烟熏液是生物质高温热解产物,高温条件下仍具有抗氧化活性,施琳等^[39]研究表明,苦杏壳烟熏液有很强的抗氧化作用,在高温条件下能抑制核桃油氧化。

因此,酚类是烟熏液中主要的抗氧化物质,它们具有热稳定性,可以用在高温熏烤制品中,抑制食品中的油脂氧化,提高食品的稳定性和安全性。此外,从烟熏液中提取抗氧化成分,然后复配出高效抗氧化剂,从而减少人工合成抗氧化剂的使用,达到添加剂减量增效的目的。

2.3 风味和着色研究

烟熏液中含有丰富的风味物质。烟熏风味是各种成分相互交联导致的,酚类是主要的呈味物质,Pino 等^[23]用 GC-MS 和 GC-FID 对稻壳烟熏液进行定性和定量分析,结果表明,14 种物质被认为是风味活性成分,包括 2-甲氧基苯酚、4-甲基-2-甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、2-糠醛、2-乙酰呋喃、3-甲基-1,2-环戊二酮、乙酸、5-甲基-2-糠醛、4-(2-丙烯基)-2-甲氧基苯酚、4-甲基-2,6-二甲氧基苯酚、2,6-二甲基苯酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2-甲基苯酚、2-甲氧基苯酚,其中 9 种属于酚类。此外,烟熏液在制备过程中加入外源物可丰富烟熏液的风味,王小明等^[40]以龙眼枝为原料,探究蔗糖添加对烟熏液组分的影响,研究表明随着蔗糖添加量增加,酚类和羰基化合物含量上升,原因可能是蔗糖是还原性二糖,在热解中发生脱水、分解、酯化、缩聚等反应,生成醛类、酮类、呋喃类等小分子化合物,导致风味物质含量显著增加。

烟熏液可以赋予食品特殊的烟熏风味。Santos 等^[41]将赖氨酸和烟熏液作为风味增效剂加到博洛尼亚香肠,明显减少苦味、涩味和金属味等不良风味。王琼等^[42]用电子鼻和电子舌对传统烟熏培根和烟熏液熏制培根进行分析,结果表明,烟熏液熏制的培根和传统烟熏培根风味成分接近,因此烟熏液可以替代传统烟熏。Petzold 等^[43]用海藻酸钠和海藻酸钠-壳聚糖为包埋剂制成烟熏液微胶囊,促进烟熏液中风味物质的释放和防止有益成分破坏,改善产品风味和口感。

烟熏液中含有丰富的着色物质,是天然的色素,Budaraga 等^[44]研究表明,椰子纤维、椰子壳、肉桂 3 种烟熏液颜色从浅棕色到深褐色不等,羰基

化合物含量与颜色深浅呈正相关,这表明烟熏液色泽主要由羰基化合物的含量所决定。这些含量丰富的羰基化合物,例如糠醛、苯甲醛、环戊酮、丙酮等,与蛋白质的氨基发生美拉德反应,生成棕色物质;同时,烟熏液中本身的色素类物质沉积在食品表面,综合作用下形成与传统烟熏食品类似的色泽^[45]。

综上所述,烟熏液是天然色素和增味剂。烟熏液中的烟熏味、芳香味、酸甜味等是一类有益的风味物质。此外,烟熏液中还有一些焦油味、灰烬味、苦涩味等不良风味,这些不良风味使烟熏液的品质下降,因此,在烟熏液制备和精制过程中如何减少或去除这些不良风味是技术难点之一。目前,烟熏液的烟熏风味研究较少,这主要是由于风味物质种类繁多,它们之间的配比不同也会使其感官品质存在差异,不同原料制备出烟熏液在风味上差异较大,组分之间的互作规律还未研究。烟熏液呈深棕色到褐色,呈色物质的不同会影响其着色效果,因此可以根据着色能力的强弱开发出专一型着色烟熏液。

2.4 其它方面

烟熏液能改变食品的质构特性。Martinez等^[46]研究表明富含酚类化合物的烟熏液F1和富含羰基化合物的烟熏液F2可显著增强培根的内聚性、弹性、咀嚼性和胶着性;但对硬度和脆性无显著性影响。胡武等^[47]研究表明,烟熏液对灌肠的质地产生影响,随着添加量的增加,肉的硬度、弹性和持水性降低。郭利芳等^[48]研究发现,用烟熏液熏制泥鳅后,硬度增加而弹性降低,同时水分含量下降。

烟熏液还能用于医学和制备功能性薄膜。Tarawan等^[49]研究表明椰子壳烟熏液能促进烧伤小鼠模型伤口处成纤维细胞生长繁殖,使伤口愈合,可以作为药物应用于临床。Wang等^[9]在明胶溶液中加入山楂核烟熏液,制成明胶薄膜具有良好的拉伸强度和阻隔水的特性,此外,烟熏液还可增强明胶薄膜的热稳定性,原因可能是羰基基团与明胶分子发生亲核反应形成交联的网络结构,增强明胶薄膜的稳定性。王维君等^[16]研究表明烟熏液能改善肠衣的机械性能,包括拉伸强度增强和断裂延伸率降低。Soazo等^[50]以乳清蛋白浓缩物(WPC)为基质,加入烟熏液制备的可食性薄膜,具

有优良的延展性、拉伸强度和透明度,可作为食品包装材料。

烟熏液中的化学成分能与食品基质作用,从而影响其结构;此外,还能改善明胶薄膜强度;促进伤口愈合,并作为药物开始应用于临床,从而扩大烟熏液的应用范围。烟熏液成分的复杂性决定其功能是多样的,因此可以分离出各种成分,开发出新的功能。

3 结语

本文阐述了烟熏液的形成过程及在食品工业上的应用研究进展,对农业废弃物的高值利用具有重要意义,为开发新的烟熏液和拓展其应用提供参考。主要概括如下:

1) 烟熏液由梨木、桃木、核桃壳、山楂核等废弃物制备,通过热解反应,木质素、纤维素、半纤维素等有机大分子发生化学键断裂,从而形成小分子的醛类、酮类、酯类、酸类等。纤维素和半纤维素热稳定性较差,最先热解,其次是木质素。木质素的热解产物主要以酚类为主。

2) 烟熏液的抑菌防腐功能主要是通过酚类物质实现,作用机制主要是破坏细菌细胞的膜结构,抑制某些酶的活性,破坏细菌的遗传物质等。此外烟熏液还是一种天然的抗氧化剂,其抗氧化活性明显优于人工合成抗氧化剂BHT、BHA。烟熏液还具有烟熏风味和着色能力,改变肉制品的结构,且能提高肠衣和明胶薄膜的韧性和弹性,促进伤口愈合等功效。

3) 烟熏液形成过程复杂,机理研究不够全面;烟熏液种类不多、风味单一,高效呈色、呈味的烟熏液还比较少;烟熏液目前主要在畜产品和水产品中应用,因此,烟熏液工业化应用还待推广。

参 考 文 献

- [1] ORAMAHI H A, DIBA F. Maximizing the production of liquid smoke from bark of Durio by studying its potential compounds[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 17: 60-69.
- [2] LINGBECK J M, CORDERO P, O'BRYAN C A, et al. Functionality of liquid smoke as an all-natural antimicrobial in food preservation[J]. *Meat Science*,

- 2014, 97(2): 197-206.
- [3] WEI Q, MA X, DONG J. Preparation, chemical constituents and antimicrobial activity of pyrolygneous acids from walnut tree branches[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2010, 87(1): 24-28.
- [4] 刘忠卓, 单晓枫, 靳胜男, 等. 丁香酚对维氏气单胞菌抑菌作用的研究[J]. 中国兽医志, 2020, 56(8): 84-89, 124.
- LIU Z Z, SHAN X F, JIN S N, et al. Investigation of antibacterial effect of eugenol on *Aeromonas veronii*[J]. Chinese Journal of Veterinary Medicine, 2020, 56(8): 84-89, 124.
- [5] 马艳玲, 李海贤, 曾荣. 丁香酚对金黄色葡萄球菌抗菌作用的探究[J]. 中国酿造, 2017, 36(8): 130-133.
- MA Y L, LI H X, ZENG R. Investigation of antibacterial effect of eugenol on *Staphylococcus aureus* [J]. China Brewing, 2017, 36(8): 130-133.
- [6] 田琦. 丁香酚和茶多酚对空肠弯曲菌抑菌机理研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014.
- TIAN Q. Study on antimicrobial mechanism of eugenol and tea polyphenols against *Campylobacter Jejimi* [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2014.
- [7] THEAPPARAT Y, KHONGTHONG S, RODJAN P, et al. Physicochemical properties and in vitro antioxidant activities of pyrolygneous acid prepared from brushwood biomass waste of Mangosteen, Durian, Rambutan, and Langsat[J]. Journal of Forestry Research, 2019, 30(3): 1139-1148.
- [8] 唐道邦, 夏延斌, 张滨. 肉的烟熏味形成机理及生产应用[J]. 肉类工业, 2004(2): 12-14.
- TANG D B, XIA Y B, ZHANG B. Formation mechanism and production application of smoked flavor of meat[J]. Meat Industry, 2004(2): 12-14.
- [9] WANG W, LI C, ZHANG H, et al. Using liquid smoke to improve mechanical and water resistance properties of gelatin films[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(5): E1151-E1157.
- [10] SHEN D K, GU S, LUO K H, et al. The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(15): 6136-6146.
- [11] 王则祥, 李航, 谢文鑫, 等. 木质素基本结构、热解机理及特性研究进展[J]. 新能源进展, 2020, 8(1): 6-14.
- WANG Z X, LI H, XIE W L, et al. Progress in basic structure, pyrolysis mechanism and characteristics of lignin[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2020, 8(1): 6-14.
- [12] 程辉, 余剑, 姚梅琴, 等. 木质素慢速热解机理[J]. 化工学报, 2013, 64(5): 1757-1765.
- CHENG H, YU J, YAO M Q, et al. Mechanism analysis of lignin slow pyrolysis[J]. CIESC Journal, 2013, 64(5): 1757-1765.
- [13] DAI G, ZHU Y, YANG J, et al. Mechanism study on the pyrolysis of the typical ether linkages in biomass[J]. Fuel, 2019, 249: 146-153.
- [14] SHEN D K, GU S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6496-6504.
- [15] SHEN D K, GU S, BRIDGWATER A V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 87(2): 199-206.
- [16] 王维君, 张义, 王稳航. 3种烟熏液的成分分析及其对肠衣性能的影响[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(6): 161-165.
- WANG W J, ZHANG Y, WANG W H. Composition analysis of three liquid smokes and its effects on properties[J]. Food Research and Development, 2016, 37(6): 161-165.
- [17] 赵冰, 李素, 王守伟, 等. 苹果木烟熏液的品质特性[J]. 食品科学, 2016, 37(8): 108-114.
- ZHAO B, LI S, WANG S W, et al. Quality characteristics of liquid smoke flavoring obtained from apple wood[J]. Food Science, 2016, 37(8): 108-114.
- [18] 韩明, 郑玉玺, 董蕾, 等. 干馏温度对龙眼木精制烟熏液挥发性成分的影响[J]. 食品工业, 2018, 39(7): 223-225.
- HAN M, ZHENG Y X, DONG L, et al. Effect of dry distillation temperature on flavor components of longan wood smoked liquid spices[J]. Food Industry, 2018, 39(7): 223-225.
- [19] 韩明, 郑玉玺, 董蕾, 等. 龙眼木烟熏液的精制及其挥发性风味物质成分分析[J]. 中国食品添加剂, 2018(2): 94-97.
- HAN M, ZHENG Y X, DONG L, et al. Purification and volatile flavor components analysis of longan wood smoke liquid[J]. China Food Additives,

- 2018(2): 94-97.
- [20] 韩明, 郑玉玺, 陈烽华, 等. 荔枝木烟熏液的精制及挥发性成分分析[J]. 林业科技, 2018, 43(1): 54-56.
- HAN M, ZHENG Y X, CHEN F H, et al. Purification and volatile flavor components analysis of litchi wood smoke spices[J]. Forestry Science & Technology, 2018, 43(1): 54-56.
- [21] BUDARAGA I K, ARNIM Y M, BULANIN U. Analysis of liquid smoke chemical components with GC MS from different raw materials variation production and pyrolysis temperature level[J]. Int. J. ChemTech Res, 2016, 9(6): 694-708.
- [22] SALOKO S, DARMADJI P, SETIAJI B, et al. Determination of principal volatile compounds of nanoencapsulated coconut shell-liquid smoke as a food biopreservative[J]. Jurnal of Advances in Food Science and Technology, 2014, 3(3): 114-118.
- [23] PINO J A. Characterisation of volatile compounds in a smoke flavouring from rice husk[J]. Food Chemistry, 2014, 153: 81-86.
- [24] HADANU R, APITULEY D A N. Volatile compounds detected in coconut shell liquid smoke through pyrolysis at a fractioning temperature of 350-420 °C[J]. Makara Journal of Science, 2016, 20(3): 95-100.
- [25] 杨峥, 房其年, 周洪仁. 烟熏液(SF₂)中酚类组分的分析[J]. 食品研究与开发, 1988(4): 36-38.
- YANG Z, FANG Q N, ZHOU H R. Analysis of phenolic components in smoke liquid[J]. Food Research and Development, 1988(4): 36-38.
- [26] MATHEW S, ZAKARIA Z A. Pyrolygneous acid-the smoky acidic liquid from plant biomass[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, 99(2): 611-622.
- [27] SWASTAWATI F, BOESONO H, WIJAYANTO D. Antimicrobial activity of corncob liquid smoke and its application to smoked milkfish (*Chanos chanos* Forsk) using electric and mechanical oven[J]. International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering, 2014, 67: 109-113.
- [28] PILEVAR Z, HOSSEINI H, HAJIMEHDIPOOR H, et al. The anti-*Staphylococcus aureus* effect of combined *Echinophora platyloba* essential oil and liquid smoke in beef[J]. Food Technology and Biotechnology, 2017, 55(1): 117-124.
- [29] 宁亚维, 付浴男, 何建卓, 等. 苯乳酸和醋酸联用对大肠杆菌的抑菌机理[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 77-84.
- NING Y W, FU Y N, HE J Z, et al. Study on antibacterial mechanism of phenyllactic acid combined with acetic acid on *Escherichia coli*[J]. Food Science, 2021, 42(3): 77-84.
- [30] MARTIN E M, O'BRYAN C A, LARY JR R Y, et al. Spray application of liquid smoke to reduce or eliminate *Listeria monocytogenes* surface inoculated on frankfurters[J]. Meat Science, 2010, 85(4): 640-644.
- [31] KILINÇ B, ÇAKLI Ş. Growth of *Listeria monocytogenes* as affected by thermal treatments of rainbow trout fillets prepared with liquid smoke[J]. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2012, 12(2): 285-290.
- [32] CEYLAN Z, SENGOR G F U, YILMAZ M T. Nanoencapsulation of liquid smoke/thymol combination in chitosan nanofibers to delay microbiological spoilage of sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fillets[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 229: 43-49.
- [33] MONTAZERI N, HIMELBLOOM B H, OLIVEIRA A C M, et al. Refined liquid smoke: a potential antilisterial additive to cold-smoked sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*) [J]. Journal of Food Protection, 2013, 76(5): 812-819.
- [34] CHATZIKYRIAKIDOU K, KATSANIDIS E. Effect of liquid smoke dipping and packaging method on the keeping quality of raw and cooked chub mackerel (*Scomber japonicus*) fillets[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2012, 21(5): 445-454.
- [35] SOARES J M, DA SILVA P F, PUTON B M S, et al. Antimicrobial and antioxidant activity of liquid smoke and its potential application to bacon[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, 38: 189-197.
- [36] RUNGRUANG P, JUNYAPOON S. Antioxidative activity of phenolic compounds in pyrolygneous acid produced from *Eucalyptus* wood[C]//The 8th International Symposium on Biocontrol and Biotechnology, 2010: 102-106.
- [37] CORONADO S A, TROUT G R, DUNSHEA F R, et al. Effect of dietary vitamin E, fishmeal and wood and liquid smoke on the oxidative stability of bacon during 16 weeks' frozen storage[J]. Meat Sci-

- ence, 2002, 62(1): 51-60.
- [38] 豁银强, 汤尚文, 黄其茗, 等. 烟熏液对咸鸭蛋抗氧化和质构特性影响的研究[J]. 食品科技, 2018, 43(11): 70-74.
- HUO Y Q, TANG S W, HUANG Q M, et al. Study on the effect of liquid smoke on antioxidant and textural properties of salted duck egg[J]. Food Science and Technology, 2018, 43(11): 70-74.
- [39] 施琳, 尉芹, 赵忠, 等. 苦杏仁木醋液多酚对核桃油过氧化的抑制作用[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 76-80.
- SHI L, WEI Q, ZHAO Z, et al. Effect of phenols from wood vinegar of bitter almond shell on antiperoxidant activity of walnut oil [J]. Food Science, 2013, 34(5): 76-80.
- [40] 王小明, 王路, 王维民. 龙眼枝蔗糖烟熏液制备工艺优化 [C]//食品工业新技术与新进展学术研讨会暨2014年广东省食品学会年会论文集. 广州: 广东省食品学会, 2014: 115-119.
- WANG X M, WANG L, WANG W M. Study on preparing technique of longan-branches and sucrose smoked liquid[C]//Proceedings of the Annual Meeting of Guangdong Food Society in 2014, Guangzhou: Guangdong Institute of Food Science and Technology, 2014: 115-119.
- [41] SANTOS ALVES L A A, LORENZO J M, GONÇALVES C A A, et al. Impact of lysine and liquid smoke as flavor enhancers on the quality of low-fat Bologna-type sausages with 50% replacement of NaCl by KCl[J]. Meat science, 2017, 123: 50-56.
- [42] 王琼, 徐宝才, 于海, 等. 电子鼻和电子舌结合模糊数学感官评价优化培根烟熏工艺[J]. 中国农业科学, 2017, 50(1): 161-170.
- WANG Q, XU B C, YU H, et al. Electronic nose and electronic tongue combined with fuzzy mathematics sensory evaluation to optimize bacon smoking procedure[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2017, 50(1): 161-170.
- [43] PETZOLD G, GIANELLI M P, BUGUE?O G, et al. Encapsulation of liquid smoke flavoring in ca-alginate and ca-alginate-chitosan beads[J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 51(1): 183-190.
- [44] BUDARAGA I K, ARNIM M Y, BULANIN U. Antioxidant properties of liquid smoke production variation of pyrolysis temperature raw and different concentration[J]. International Journal of PharmTech Research, 2016, 9(6): 370.
- [45] NITHIN C T, ANANTHANARAYANAN T R, YATHAVAMOORTHY R, et al. Physico-chemical changes in liquid smoke flavoured yellowfin tuna (Thunnus albacares) sausage during chilled storage [J]. Agricultural Research, 2015, 4(4): 420-427.
- [46] MARTINEZ O, SALMERON J, GUILLEN M D, et al. Texture profile analysis of meat products treated with commercial liquid smoke flavourings [J]. Food Control, 2004, 15(6): 457-461.
- [47] 胡武, 王维民. 液熏灌肠配方优化研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(7): 212-216.
- HU W, WANG W M. Research of the formulation and optimization of liquid smoked sausage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(7): 212-216.
- [48] 郭利芳, 孙泽, 林书芳. 液熏泥鳅工艺技术研究[J]. 现代食品, 2020(8): 85-89.
- GUO L F, SUN Z, LIN S F. Study of liquid-smoked processing of misgurnus anguillicaudatus [J]. Modern Food, 2020(8): 85-89.
- [49] TARAWAN V M, MANTILDEWI K I, DHINI I M, et al. Coconut shell liquid smoke promotes burn wound healing[J]. Journal of Evidence-based Complementary & Alternative Medicine, 2017, 22(3): 436-440.
- [50] SOAZO M, PÉREZ L M, PICCIRILLI G N, et al. Antimicrobial and physicochemical characterization of whey protein concentrate edible films incorporated with liquid smoke[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 72: 285-291.

Application and Formation of Liquid Smoke

Wang Fei¹, Qiao Mingwu^{1,2}, Huang Xianqing^{1,2*}, Song Lianjun^{1,2},

Zhao Jiansheng³, Xue Guizhong¹, Meng Shaohua³

(¹School of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002

²*Henan Province Engineering Research Center for Food Safety Control of Processing and Circulation, Zhengzhou 450002*

³*Henan Shuanghui Investment Development Co., Ltd., Luohe 462000, Henan)*

Abstract Pyrolysis of biomass result in smoke that can be condensed to be liquid smoke. Liquid smoke is a brown mixture, which contains phenols, aldehydes, ketones, acids, esters, etc. The flavor and color of liquid smoke can endow food with unique quality. Liquid smoke's basic ingredients are phenols, carbonyl compounds and organic acids, which have the function of antibacterial, anti-corrosion, anti-oxidation. The food of fluid smoking has unique flavor and can prolong their shelf life of products, so liquid smoke can be used in livestock products and aquatic products. The review summarizes the recent research progress in the main components, formation process, and application in food of liquid smoke. According to the characteristics of smoked food, the review can provide reference and basis for the development of compound liquid smoke with high color, flavor, antibacterial and antioxidant properties.

Keywords liquid smoke; formation process; phenols; carbonyl compounds; organic acids; application