

亚硝酸钠对自然发酵哈尔滨风干肠微生物生长、脂肪氧化及挥发性化合物的影响

刘鹏雪, 孔保华*

(东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘 要: 研究不同添加水平的亚硝酸钠 (NaNO_2) 对自然发酵哈尔滨风干肠微生物生长、脂肪氧化和挥发性化合物的影响。结果表明, 添加 NaNO_2 对风干肠发酵过程中的 pH 值、水分活度、总菌落数和乳酸菌菌落数无显著影响 ($P > 0.05$), 但添加 0.10 g/kg 以上的 NaNO_2 可以显著降低风干肠中大肠杆菌菌落数 ($P < 0.05$)。色差分析表明当 NaNO_2 添加量达到 0.10 g/kg 时可以起到良好的发色作用, 过氧化物值和硫代巴比妥酸反应产物显示 NaNO_2 具有良好的抗氧化作用, NaNO_2 残留量随发酵时间的延长而逐渐降低, 发酵结束后, 各实验组间差异不显著 ($P > 0.05$)。与此同时, 挥发性化合物的分析结果显示, NaNO_2 添加量不影响风干肠中由碳水化合物发酵和氨基酸降解所产生的挥发性化合物的相对含量 ($P > 0.05$), 但显著影响由脂肪氧化所产生的醛类和酮类化合物的相对含量 ($P < 0.05$), NaNO_2 添加量越大, 对脂肪氧化产物的抑制作用越显著。

关键词: 亚硝酸钠; 自然发酵; 风干肠; 微生物; 脂肪氧化; 挥发性化合物

Effect of Sodium Nitrite on Microbial Growth, Lipid Oxidation and Volatile Compounds in Naturally Fermented Harbin Air-Dried Sausages

LIU Pengxue, KONG Baohua*

(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: This study investigated the effect addition of different amounts of sodium nitrite on microbial growth, lipid oxidation and volatile compounds in naturally fermented Harbin air-dried sausages. It was found that the addition of sodium nitrite had no significant influence on the pH value, water activity, or the growth of total bacterial count and lactic acid bacteria ($P > 0.05$) during the fermentation of sausages, but the growth of *Escherichia coli* was significantly inhibited ($P < 0.05$) by addition of nitrite at levels higher than 0.10 g/kg. Sodium nitrite had good coloring effect when added at 0.10 g/kg to sausages. The results of peroxide value and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) value showed that nitrite at 0.10 g/kg was effective in inhibiting lipid oxidation. The residual nitrite level was gradually reduced during fermentation and did not significantly different among different treatments at the end of fermentation ($P > 0.05$). Meanwhile, the addition of sodium nitrite had no significant influence on the amounts of volatile compounds produced by carbohydrate fermentation and amino acid degradation ($P > 0.05$), but significantly influenced the amounts of aldehydes and ketones from lipid oxidation ($P < 0.05$); the more sodium nitrite was added, the stronger inhibition of lipid oxidation was observed.

Keywords: sodium nitrite; natural fermentation; air-dried sausages; microbial growth; lipid oxidation; volatile compounds

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816012

中图分类号: TS251.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 16-0074-08

引文格式:

刘鹏雪, 孔保华. 亚硝酸钠对自然发酵哈尔滨风干肠微生物生长、脂肪氧化及挥发性化合物的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(16): 74-81. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816012. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Pengxue, KONG Baohua. Effect of sodium nitrite on microbial growth, lipid oxidation and volatile compounds in naturally fermented Harbin air-dried sausages[J]. Food Science, 2018, 39(16): 74-81. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816012. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2017-06-26

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2016YFD0401504-03); 国家自然科学基金面上项目 (31471599)

第一作者简介: 刘鹏雪 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为畜产品加工。E-mail: pengxue_liu@163.com

*通信作者简介: 孔保华 (1963—), 女, 教授, 博士, 研究方向为畜产品加工。E-mail: kongbh@163.com

亚硝酸钠 (NaNO_2) 是肉制品中一种非常重要的添加成分, 具有很好的呈色和抗氧化作用, 可以赋予肉制品特有的红色, 抑制脂肪氧化, 有效阻止“过热味”的产生, 使肉制品产生独特的风味^[1]。例如其对脂质氧化抑制作用可以减少醛、醇、酮和酯等物质产生, 减少脂肪氧化酸败味^[2]。此外, NaNO_2 还具有一定的抑菌作用, 可以抑制肉制品中的微生物生长, 特别是对可以产生毒素的肉毒梭状芽孢杆菌具有很好的抑制作用。杨君娜等^[3]研究了 NaNO_2 添加量对萨拉米香肠色泽及产品质量的影响, 结果表明, NaNO_2 添加量越大, 萨拉米的颜色越好, 脂肪氧化所产生的丙二醛含量越少, 对大肠杆菌生长的抑制作用越显著 ($P < 0.05$)。向廷建等^[4]对 NaNO_2 在中式香肠中所发挥的抑制脂肪氧化的作用进行了研究, 结果表明, 当 NaNO_2 添加量为 0.15 g/kg 时, 中式香肠的氧化程度远小于未添加亚硝酸盐的对照组 ($P < 0.05$), 但与 NaNO_2 添加量为减少 50% 的实验组相比产品氧化程度差异不显著 ($P > 0.05$)。董庆利等^[5]研究了不同 NaNO_2 添加量条件下低温蒸煮香肠的风味, 结果表明, NaNO_2 的添加使产品的腌肉风味得到了改善, 当 NaNO_2 添加量为 0.15 g/kg 时, 多种风味物质的相对含量明显增加。Hospital 等^[6]研究了不同亚硝酸盐和硝酸盐添加量对发酵风干肠中微生物以及挥发性化合物的影响, 结果表明, 亚硝酸盐/硝酸盐浓度对风干肠中乳酸菌的生长无显著影响 ($P > 0.05$), 但可以显著影响肠杆菌科的生长 ($P < 0.05$), 添加较低浓度的亚硝酸盐/硝酸盐增加了由碳水化合物发酵以及氨基酸降解得到的挥发性化合物的浓度。Berardo 等^[7]研究了抗坏血酸钠和 NaNO_2 对发酵风干香肠中蛋白质和脂质氧化的影响, 结果表明, 抗坏血酸钠和 NaNO_2 均能够减少风干肠中丙二醛的形成, 但它们的组合添加将导致产品中形成更多的羰基化合物。

尽管 NaNO_2 在肉制品加工中非常重要, 但是 NaNO_2 参与亚硝基化合物如 *N*-亚硝胺的形成, 其对人体具有致突变、致畸和致癌作用, 因此, 使肉制品的消费成为具有争议的问题。新鲜的红肉和加工肉制品已经被指出可以增加患癌症的风险, 这可能与鲜肉中的血红素铁有关, 血红素铁可以促进胃肠道中亚硝基化合物的合成, 而向肉中添加 NaNO_2 可以增强该反应^[8]。因此, NaNO_2 在食品工业中的使用受到严格限制。自从发现 NaNO_2 和 *N*-亚硝胺之间存在一定的关联时, 对 NaNO_2 天然替代物的研究便受到越来越多的关注。最近提出的替代方案包括使用植物提取物 (如芹菜) 和天然抗微生物剂 (如乳酸盐、细菌素或直接添加生物保护性乳酸菌培养物) 等^[6,9]。哈尔滨风干肠是一种传统的中式自然发酵香肠, 因其独特的质地和风味以及较短的生产周期而广受消费者喜爱^[10]。

尽管有大量关于肉制品中 NaNO_2 替代物的研究, 但迄今为止还没有发现任何一个单一的化合物可以履行其

所有的功能。因此, NaNO_2 在肉制品加工中仍是常见的添加剂。然而, 为了减少人体内 NaNO_2 的过量积累以及亚硝胺的形成, 必须控制其摄入量和残留水平, 因此有必要评估降低 NaNO_2 的添加量对肉制品所产生的影响。本实验研究不同添加水平的 NaNO_2 对自然发酵哈尔滨风干肠微生物、 NaNO_2 残留量、颜色、脂肪氧化及挥发性化合物的影响, 为进一步进行 NaNO_2 替代物的研究提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料肉 哈尔滨北大荒肉业; 辅料 市购;
 NaNO_2 (食品级) 哈尔滨亿人食品添加剂公司; 亚硝酸盐试剂盒 南京建成生物工程研究所; 营养琼脂、结晶紫中性红胆盐琼脂 北京奥博星生物技术有限责任公司; MRS (Man-Rogosa-Sharpe) 培养基 广东环凯微生物科技有限公司; 盐酸、丙酮、甲醇 (均为分析纯) 哈尔滨盛达化验仪器销售公司。

1.2 仪器与设备

AL-104 型精密电子天平 上海精科实业有限公司;
FE20K 型 pH 计 上海梅特勒-托利多仪器设备有限公司;
722 可见分光光度计 上海精宏实验设备有限公司;
ZE-6000 电子色差仪 日本电色工业株式会社; Aqua Lab 水分活度测定仪 美国 Decagon 公司; GC-3L 小型灌肠机 瑞安市鸿飞机械有限公司; 6890 气相色谱仪/5973 质谱仪 美国 Agilent 公司。

1.3 方法

1.3.1 自然发酵哈尔滨风干肠的制备

原料: 精瘦肉 (猪臀肉) 4.5 kg 、肥肉 (猪背膘) 0.5 kg 。辅料: 盐 0.125 kg 、曲酒 0.05 kg 、绵白糖 0.05 kg 、姜粉 0.025 kg 、味素 0.025 kg 、淀粉 0.025 kg 、纯净水 0.05 kg 、混合调料 (花椒、大料、桂皮、丁香等) 0.15 kg , NaNO_2 根据实验设计添加, 其添加量按瘦肉计分别为 0.15 、 0.10 g/kg 和 0.05 g/kg 以及不添加亚硝酸盐的对照组。

工艺要点: 瘦肉剔除淋巴、筋腱、血管等结缔组织并切丁后, 加入盐和用纯净水溶解的 NaNO_2 进行腌制, 肥肉切丁, 将腌制好的瘦肉丁和肥肉丁混合均匀后, 加入调味料混匀, 进行灌制, 灌制好的风干肠在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下风干 24 h , 相对湿度为 $30\% \sim 50\%$, 然后转移到恒温恒湿箱中进行发酵, 温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $70\% \sim 75\%$, 在发酵 0、3、6、9 d 和 12 d 测定 pH 值、水分活度、微生物、 NaNO_2 残留量、红度值 a^* 、亮度值 L^* 和脂肪氧化值, 在 0 d 和 12 d 测定挥发性化合物的相对含量。

1.3.2 pH值和水分活度的测定

pH值：参照GB/T 9695.5—2008《肉与肉制品pH测定》进行测定；水分活度：将剪碎的风干肠铺满样品盒底部后推入水分活度仪进行测定。

1.3.3 微生物的测定

称取10 g剪碎的风干肠，加入90 mL生理盐水（0.85%），于4℃条件下放置30 min，从该样液中制备连续10倍的稀释液进行菌落计数。参照Hospital等^[6]的方法，使用平板计数琼脂进行总菌落计数的测定，MRS培养基进行乳酸菌菌落计数的测定，双层结晶紫中性红胆盐琼脂进行大肠杆菌菌落计数的测定。

1.3.4 NaNO₂残留量的测定

10 g剪碎的风干肠，加入90 mL纯净水，于4℃条件下放置30 min，取上清液依次加入测试盒中的试剂，0.5 cm光径比色杯，于波长550 nm处测吸光度，通过比色可间接换算NaNO₂残留量，按公式（1）计算：

$$\text{NaNO}_2\text{浓度}/(\mu\text{mol/L}) = \frac{\text{测定OD值}-\text{空白OD值}}{\text{标准OD值}-\text{空白OD值}} \times \text{标准品浓度} \times \text{样品稀释倍数} \quad (1)$$

式中：标准品浓度为100 μmol/L。

1.3.5 风干肠颜色的测定

通过ZE-6000色差计进行测定。仪器经零点校正和白板（ $L^*=95.26$ 、 $a^*=-0.89$ 、 $b^*=1.18$ ）校正后，将去除肠衣和肥肉的中心样品混匀，铺满色差杯底部，置于载物台测定风干肠的 L^* 值和 a^* 值，每个样品同一方向旋转3次，测定3次后输出平均值并记录。

1.3.6 脂肪氧化的测定

1.3.6.1 过氧化物值（peroxide value, POV）的测定

参照Vareltzis等^[11]的方法并稍作修改，准确称取2.0 g剪碎的样品放入50 mL离心管中，加入15 mL贮藏于4℃的氯仿-甲醇（2:1, V/V）溶液11 000 r/min高速均质30 s，再加入3 mL体积分数为0.5%的NaCl溶液，4℃、4 000×g离心5 min，样品分为两相，从下层液相中取出5 mL溶液转移到洁净试管中，加入5 mL贮藏于4℃的氯仿-甲醇（2:1, V/V）溶液，涡旋混匀3 s，再加入25 μL氯化亚铁溶液和25 μL硫氰酸铵（30%）溶液，涡旋混匀3 s，室温静置5 min，取上清液在波长500 nm处测吸光度，以还原铁粉的吸光度做标准曲线，计算样品的POV。

1.3.6.2 硫代巴比妥酸反应产物（thiobarbituric acid reactive substances, TBARS）的测定

参照Wang等^[12]的方法，略作修改，准确称取2.0 g剪碎的样品放入试管中，加入3 mL硫代巴比妥酸溶液和17 mL三氯乙酸-盐酸溶液，混匀后沸水浴中加热30 min，取出后迅速冷却至室温，吸取5 mL反应后的上清液加入等体积的氯仿，1 000×g离心10 min，于波长532 nm处测量上清液的吸光度。TBARS以每千克脂质氧化样品中丙二醛的质量表示，按公式（2）计算：

$$\text{TBARS}/(\text{mg/kg}) = \frac{A_{532\text{ nm}}}{M_s} \times 9.48 \quad (2)$$

式中： $A_{532\text{ nm}}$ 为样品的吸光度； M_s 为样品的质量/g。

1.3.7 挥发性化合物的测定

采用顶空固相微萃取（solid-phase microextraction, SPME）对自然发酵风干肠中的挥发性化合物进行提取，利用气相色谱-质谱（gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS）联用仪进行风味成分分析。在分析取样之前，萃取头在GC进样口进行老化处理，老化温度为280℃，时间为60 min。取5 g剪碎的风干肠装入20 mL样品瓶中，放在取样台上于60℃条件下平衡20 min后，将萃取头插入到样品瓶中，推出纤维头，吸附40 min。

利用GC-MS进行挥发性化合物的分析检测，参照宋永等^[13]的方法，将样品瓶中已经吸附好的纤维头抽回，并将萃取头从样品瓶中拔出，进而插入GC仪并推出纤维头，260℃解吸5 min。GC条件：HP-1毛细管柱（30 m×250 μm，1.0 μm）；分流进样，分流比为10:1；载气为高纯氦气，流速1.0 mL/min；接口温度280℃；两段式程序升温：起始温度38℃，保持2 min，然后以3℃/min升温至100℃；再以10℃/min升温至240℃，并保持2 min。使用质量选择性检测器得到MS图。MS条件：电子电离源；电子能量70 eV；传输线温度250℃；离子源温度200℃；激活电压350 V；质量扫描范围 m/z 30~450。

1.4 数据处理

共进行3批实验，每个实验进行3次重复，结果表示为 $\bar{x} \pm s$ 。数据统计分析采用Statistix 8.1（分析软件，StPaul, MN）软件包中Linear Models程序进行，差异显著性（ $P < 0.05$ ）分析使用Tukey HSD程序，采用Sigmaplot 12.5软件作图。

2 结果与分析

2.1 pH值和水分活度测定结果

表1 风干肠发酵过程中pH值和水分活度的变化

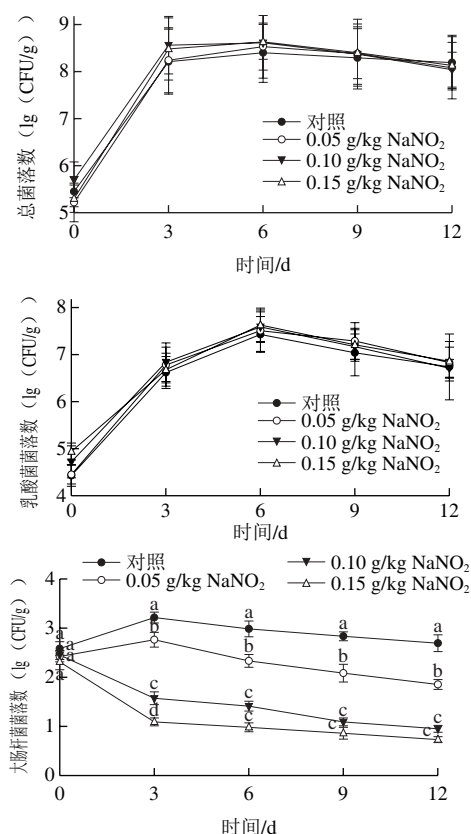
Table 1 Changes in pH and water activity in air-dried sausages during fermentation

指标	NaNO ₂ 添加量/(g/kg)	时间/d				
		0	3	6	9	12
pH	0	6.22±0.01 ^{Aa}	5.93±0.01 ^{Ab}	5.72±0.01 ^{Ac}	5.62±0.01 ^{Ad}	5.54±0.02 ^{Ae}
	0.05	6.22±0.02 ^{Aa}	5.96±0.01 ^{Ab}	5.70±0.02 ^{Ac}	5.61±0.02 ^{Ad}	5.53±0.01 ^{Ae}
	0.10	6.23±0.01 ^{Aa}	5.95±0.01 ^{Ab}	5.71±0.01 ^{Ac}	5.61±0.01 ^{Ad}	5.52±0.01 ^{Ae}
	0.15	6.24±0.02 ^{Aa}	5.97±0.01 ^{Ab}	5.72±0.01 ^{Ac}	5.63±0.01 ^{Ad}	5.53±0.02 ^{Ae}
水分活度	0	0.93±0.01 ^{Aa}	0.92±0.01 ^{Ab}	0.89±0.01 ^{Ab}	0.85±0.02 ^{Ac}	0.80±0.01 ^{Ad}
	0.05	0.94±0.01 ^{Aa}	0.92±0.01 ^{Ab}	0.89±0.01 ^{Ab}	0.85±0.02 ^{Ac}	0.80±0.01 ^{Ad}
	0.10	0.95±0.01 ^{Aa}	0.93±0.01 ^{Ab}	0.89±0.02 ^{Ab}	0.85±0.01 ^{Ac}	0.81±0.02 ^{Ad}
	0.15	0.94±0.01 ^{Aa}	0.93±0.02 ^{Ab}	0.90±0.01 ^{Ab}	0.86±0.02 ^{Ac}	0.81±0.01 ^{Ad}

注：同一指标同列不同大写字母表示差异显著（ $P < 0.05$ ），同行不同小写字母表示差异显著（ $P < 0.05$ ）。表2、3同。

如表1所示, 4组风干肠的pH值均从6.23左右显著降低到5.53左右 ($P < 0.05$), 0~3 d下降速率较快, 3~12 d下降速率减慢, 这可能是由于在发酵初期一些优势乳酸菌的代谢产物乳酸促进了风干肠pH值的下降, 而在后期由于微生物的代谢产生了一些碱性物质, 如氨和三甲胺等, 阻碍了风干肠pH值的降低^[14]。对于水分活度而言, 4组风干肠的水分活度均从0.94左右显著降低到0.80左右 ($P < 0.05$), 且下降趋势相似 ($P > 0.05$), 0~3 d下降速率较慢, 3~12 d下降速率较快, 这可能与pH值的变化有关, 风干肠pH值的降低会使肌肉蛋白发生变性, 促进蛋白质的凝胶化, 从而使蛋白的持水性降低^[15]。在本实验范围内, 添加不同水平亚硝酸盐的风干肠的pH值和水分活度在风干发酵期间均无显著性差异 ($P > 0.05$), 说明NaNO₂的添加对风干肠的pH值和水分活度无显著性影响 ($P > 0.05$)。其他研究者也报道了类似的结果。Maha等^[16]研究了亚硝酸盐和柠檬酸对牛肉香肠化学成分及pH值的影响, 结果表明, 添加NaNO₂的牛肉香肠的pH值与未添加NaNO₂的牛肉香肠相比无显著性差异 ($P > 0.05$)。Hospital等^[6]也研究发现, 不同NaNO₂浓度的风干肠在风干发酵期间pH值和水分活度均无显著性差异 ($P > 0.05$)。

2.2 微生物分析



不同小写字母表示同一发酵时间差异显著 ($P < 0.05$), 图2、3同。

图1 风干肠发酵过程中典型的微生物菌落总数的变化

Fig. 1 Changes in total bacterial count in sausages during fermentation

如图1所示, NaNO₂添加量对风干肠中总菌落数和乳酸菌菌落数无显著影响 ($P > 0.05$), 各组风干肠的总菌落数均在0~3 d内迅速增加并在3~6 d内保持稳定, 6~12 d呈逐渐下降趋势, 乳酸菌菌落数均在0~6 d内呈持续上升趋势并在第6天时达到最大值, 随后呈下降趋势, 这可能与风干肠中水分活度变化有关, 王俊等^[17]指出, 当水分活度低于0.90时, 大部分腐败菌便不能生长。但NaNO₂添加量对大肠杆菌菌落数有显著影响 ($P < 0.05$), 主要体现在发酵初期 (0~3 d), 当NaNO₂添加量为0.05 g/kg时, 虽然在整体风干发酵期间其大肠杆菌菌落数均低于对照组, 但在0~3 d内仍有所增加, 说明当NaNO₂添加量为0.05 g/kg时, 大肠杆菌仍能生长, 而当NaNO₂添加量大于0.05 g/kg时, 风干肠中的大肠杆菌菌落数在0~12 d内均呈现下降的趋势, 且添加量越大, 对大肠杆菌生长的抑制作用越显著 ($P < 0.05$)。Hospital等^[6]研究发现, 亚硝酸盐的浓度不影响风干肠中乳酸菌的生长, 但当亚硝酸盐添加量较低时, 肠杆菌科在风干肠的发酵期间数量增加, 这与本研究结果一致。

2.3 NaNO₂残留量分析

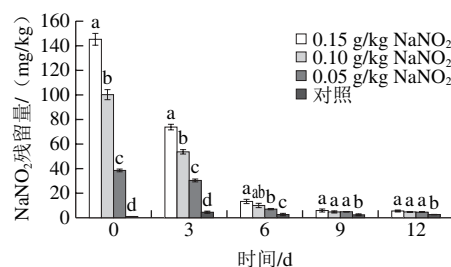


图2 风干肠发酵过程中NaNO₂残留量的变化

Fig. 2 Changes in residual sodium nitrite in sausages during fermentation

添加到肉制品中的亚硝酸盐一部分通过螯合氧被氧化成硝酸盐, 一部分与肌红蛋白结合形成热稳定的亚硝基肌红蛋白, 其他的部分还可以与肉中的蛋白质和脂肪或其他物质结合^[18]。如图2所示, 添加了NaNO₂的3组风干肠在0~3 d内NaNO₂残留量均超出了国家标准所限定的最大残留量30 mg/kg, 且NaNO₂残留量在0~6 d下降速率较快, 6~12 d下降速率较慢, Fernández-López等^[19]研究西班牙发酵风干肠中的NaNO₂残留量的变化, 其研究结果与本研究一致。此外, 发酵结束后, 3组添加NaNO₂的风干肠之间的NaNO₂残留量差异不显著 ($P > 0.05$), 不受NaNO₂添加量的影响, Hospital等^[6]指出, 发酵肉制品中亚硝酸盐的残留量与添加量没有明显的相关性。但有学者研究表明风干肠中亚硝胺的生成量与NaNO₂添加量呈正相关^[20]。从图2还可以看出, 对照组风干肠中NaNO₂残留量在0~3 d内呈上升趋势, 随后呈逐渐下降趋势, 含

量的增加可能是由于水分含量降低所导致。与对照组相比, 3组添加NaNO₂的风干肠在第12天时其NaNO₂残留量约为对照组样品的2~3倍。较高的NaNO₂残留量易导致产品中形成更多的N-亚硝胺, 特别是将其加热时^[6]。

2.4 颜色变化结果

表2 风干肠发酵过程中a*值和L*值的变化

指标	NaNO ₂ 添加量/(g/kg)	时间/d				
		0	3	6	9	12
a*	0	15.51±0.45 ^{Ca}	15.37±0.50 ^{Ca}	14.77±0.11 ^{Ca}	15.01±0.28 ^{Ca}	15.48±0.49 ^{Ba}
	0.05	16.69±0.31 ^{Ba}	16.65±0.41 ^{Ba}	16.45±0.20 ^{Ba}	16.30±0.32 ^{Ba}	16.59±0.72 ^{Ba}
	0.10	17.83±0.41 ^{Aa}	17.70±0.43 ^{ABa}	17.86±0.24 ^{Aa}	17.78±0.30 ^{Aa}	18.02±0.33 ^{Aa}
	0.15	18.36±0.17 ^{Aa}	18.49±0.12 ^{Aa}	18.31±0.25 ^{Aa}	18.35±0.55 ^{Aa}	18.61±0.51 ^{Aa}
	0.15	18.36±0.17 ^{Aa}	18.49±0.12 ^{Aa}	18.31±0.25 ^{Aa}	18.35±0.55 ^{Aa}	18.61±0.51 ^{Aa}
L*	0	52.80±1.29 ^{Aa}	48.74±0.42 ^{Ab}	48.33±2.44 ^{Ab}	48.11±1.93 ^{Ab}	47.80±1.69 ^{Ab}
	0.05	52.09±1.33 ^{Aa}	48.51±0.46 ^{Ab}	48.51±1.20 ^{Ab}	47.82±1.54 ^{Ab}	47.93±0.84 ^{Ab}
	0.10	48.74±0.50 ^{Ba}	48.30±1.51 ^{Aa}	48.29±0.98 ^{Aa}	48.30±0.58 ^{Aa}	48.52±0.50 ^{Aa}
	0.15	48.47±0.92 ^{Ba}	47.55±0.60 ^{Aa}	47.99±1.23 ^{Aa}	48.23±0.67 ^{Aa}	48.26±0.97 ^{Aa}
	0.15	48.47±0.92 ^{Ba}	47.55±0.60 ^{Aa}	47.99±1.23 ^{Aa}	48.23±0.67 ^{Aa}	48.26±0.97 ^{Aa}

肉制品在腌制的过程中, 由于肌红蛋白发生氧化, 形成的高铁肌红蛋白导致肉色变成暗红色, 影响其感官品质, 也影响人们的食欲, NaNO₂的添加可以使肉制品中产生具有诱人的鲜红色的亚硝基肌红蛋白^[21]。如表2所示, 与对照组相比, NaNO₂的添加显著提高了风干肠的a*值 ($P<0.05$), 且NaNO₂添加量越大, a*值越高, 但当NaNO₂添加量超过0.10 g/kg时, a*值增加不显著 ($P>0.05$)。此外, 经NaNO₂腌制的风干肠在整个风干发酵期间a*值保持稳定 ($P>0.05$), 与NaNO₂添加量不相关。Riel等^[22]研究发现, 添加了NaNO₂的烟熏型香肠在贮藏的1~28 d内, a*值无显著性变化 ($P>0.05$)。Terns等^[23]对乳化肠贮藏期间的品质变化进行研究, 结果表明添加了NaNO₂的产品在0~84 d内a*值差异不显著 ($P>0.05$)。这表明添加NaNO₂的产品红度值比较稳定。从表2还可以看出, 只有第0天时, 当NaNO₂添加量超过0.10 g/kg, 可显著降低风干肠的L*值 ($P<0.05$), 且随着添加量的增加, 差异不显著 ($P>0.05$)。这可能是由于高含量NaNO₂的添加使风干肠在混料和灌制的过程中立即形成更多灰色和棕色的肌红蛋白, 从而使产品的L*值降低^[24]。第3~12天时, 4组风干肠的L*值均保持稳定且差异不显著 ($P>0.05$)。

如表3所示, 添加了NaNO₂的3组风干肠的a*值显著高于对照组 ($P<0.05$), 且与表2相比, 对照组风干肠的a*值在熟制后降低, 这是因为NaNO₂的添加使风干肠中产生了亚硝基肌红蛋白, 在加热时, 蛋白质部分变性, 形成亚硝基血色原, 为稳定的红色, 这种物质甚至可以在加热至120℃的肉制品中保持性状稳定, 从而使肉制品保持颜色的稳定^[18]。此外, 当NaNO₂添加量超过0.10 g/kg时, 可显著降低风干肠熟制初期 (0 d) 的L*值 ($P<0.05$), 熟制后期 (6~12 d) 4组风干肠的L*值无

显著性差异 ($P>0.05$)。且4组风干肠均在第0天呈现最高的L*值, 第3天显著降低 ($P<0.05$) 并在之后的发酵过程中保持稳定 ($P>0.05$), 这与表2研究结果一致。

表3 风干肠发酵不同时间熟制后a*值和L*值的变化

Table 3 Changes in a* values and L* values in cooked dry sausages with different fermentation times

指标	NaNO ₂ 添加量/(g/kg)	时间/d				
		0	3	6	9	12
a*	0	8.51±0.36 ^{Ca}	8.33±0.41 ^{Ca}	9.10±0.64 ^{Ca}	9.35±0.55 ^{Ca}	9.73±0.72 ^{Ca}
	0.05	15.84±0.43 ^{Ba}	15.99±0.38 ^{Ba}	16.18±0.22 ^{Ba}	16.43±0.57 ^{Ba}	16.74±0.73 ^{Ba}
	0.10	16.97±0.31 ^{ABa}	17.28±0.63 ^{ABa}	17.57±0.71 ^{Aa}	17.98±0.69 ^{Aa}	18.13±0.26 ^{ABa}
	0.15	17.64±0.77 ^{Aa}	17.87±0.52 ^{Aa}	18.01±0.25 ^{Aa}	18.25±0.55 ^{Aa}	18.29±0.32 ^{Aa}
	0.15	17.64±0.77 ^{Aa}	17.87±0.52 ^{Aa}	18.01±0.25 ^{Aa}	18.25±0.55 ^{Aa}	18.29±0.32 ^{Aa}
L*	0	62.07±0.74 ^{Aa}	53.49±0.85 ^{Ab}	53.13±1.12 ^{Ab}	55.29±3.08 ^{Ab}	53.59±1.02 ^{Ab}
	0.05	61.40±0.56 ^{ABa}	52.12±0.24 ^{ABa}	52.25±0.48 ^{Ab}	52.68±0.75 ^{Ab}	52.20±0.88 ^{Ab}
	0.10	59.56±0.60 ^{Ba}	50.72±0.44 ^{BCa}	51.86±0.96 ^{Ab}	51.78±1.21 ^{Ab}	52.11±0.36 ^{Ab}
	0.15	59.52±1.12 ^{Ba}	50.45±0.45 ^{CB}	51.56±0.83 ^{Ab}	52.26±0.69 ^{Ab}	52.25±0.56 ^{Ab}
	0.15	59.52±1.12 ^{Ba}	50.45±0.45 ^{CB}	51.56±0.83 ^{Ab}	52.26±0.69 ^{Ab}	52.25±0.56 ^{Ab}

2.5 脂肪氧化分析

脂肪适度氧化时可以产生一些相应的醛、醇、酮和酯等, 使肉制品呈现出典型的动物油脂味及香甜的果香味等, 但过度氧化会导致肉制品产生酸败现象, 并使得产品的质地、颜色和营养价值发生恶化, 对人体健康有一定的危害^[2]。本实验通过在发酵过程中测定风干肠的POV和TBARS值评估NaNO₂对脂肪氧化的影响。

POV作为检测脂肪初级氧化程度的重要指标, 其指示的是过氧化物的产生。如图3A所示, 4组风干肠的初始POV均为0.115 mmol/kg左右, 0~3 d急剧增长并在第3天达到最高值, 随后逐渐降低, 这表明此时过氧化物的形成速率比其分解速率慢, 而发酵初期POV的增加可能是因为在原料肉的切碎以及混匀的过程中, 脂肪暴露于空气中而使氧化更易发生^[25]。从图3A还可以看出, 添加NaNO₂的风干肠, 其POV显著低于对照组 ($P<0.05$), 且添加量越大, POV越小 ($P<0.05$), 这说明NaNO₂的添加可以有效地抑制风干肠中过氧化物的生成。

TBARS值是检测脂肪氧化次级产物的重要指标, 也是影响产品风味的重要指标, 如果过高则会使食品产生哈喇味^[26]。如图3B所示, 随着风干发酵的进行, 各组风干肠的TBARS值均呈逐渐上升的趋势。发酵初期, TBARS值增加速率相对缓慢, 这可能是因为发酵初期主要是脂肪氧化初级产物的大量积累阶段, 且分解速率较慢, 所以次级氧化产物积累还比较少, 发酵后期, TBARS值增加速率较快, 说明此阶段脂肪氧化的初级产物生成速率减慢而分解速率加快, 脂肪氧化的程度加大, 次级产物含量增多。

从图3B还可以看出, 与对照组相比, 添加了NaNO₂的3组风干肠在0~12 d内TBARS值均处于较低的状态,

且NaNO₂添加量越大, TBARS值越低($P<0.05$)。较低的TBARS值说明NaNO₂具有良好的抑制脂肪次级氧化的作用。亚硝酸盐在肉制品中可以通过几种不同的方式来抑制脂肪的氧化: 通过与血红素蛋白中心的铁配位而形成稳定的复合物, 从而防止氢过氧化物被血红素蛋白催化分解; 与肉中的一些成分反应, 形成具有抗氧化活性的亚硝基和亚硝酰化合物; 除此之外还可以通过碳-碳双键反应来稳定脂质部分^[7]。

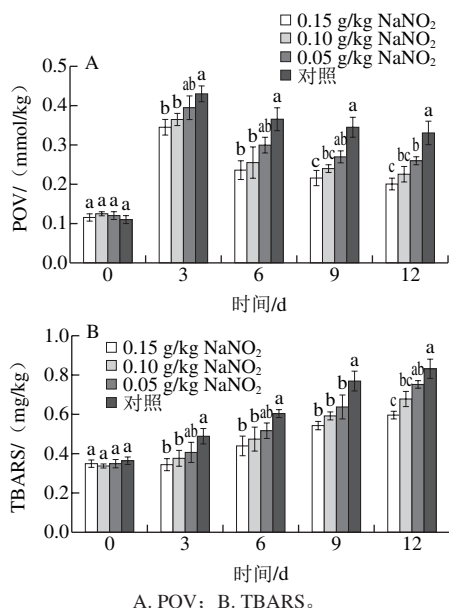


图3 风干肠发酵过程中脂肪氧化的变化

Fig. 3 Changes in lipid oxidation in sausages during fermentation

2.6 挥发性风味化合物分析

在风干肠发酵的第0天和第12天, 利用SPME-GC-MS提取并鉴定出63种挥发性化合物。将这些化合物分为8类, 如表4所示, 包括12种醛、11种醇、4种酮、6种酸、6种酯、5种烷烃、16种烯烃以及3种其他物质, 这些化合物主要来源于碳水化合物代谢, 蛋白质水解, 脂肪水解和氧化以及香辛料。

碳水化合物发酵和氨基酸降解是肉制品发酵过程中产生风味的重要途径^[27]。如表4所示, 2,3-丁二醇、3-羟基-2-丁酮、乙酸和丙酸是由乳酸菌代谢风干肠中的碳水化合物产生^[28]。细菌发酵可以促进风干肠中肌肉蛋白质降解成游离氨基酸, 氨基酸通过微生物转氨酶转化为 α -酮酸, 进而代谢成相应的醛。此外, 醛可以通过醇脱氢酶和醛脱氢酶转化成相应的醇和羧酸^[29]。风干肠中的2-甲基丙醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、苯甲醛和苯乙醛以及它们相应的醇和酸, 分别源自缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸和苯丙氨酸的降解。如表4所示, NaNO₂的添加显著降低了风干肠中2-辛烯醛、2-甲基丁醛、2-辛烯醇、3-甲基-1-丁醇及它们所对应的酸的含量($P<0.05$), 但与NaNO₂的添加量不相关($P>0.05$)。

脂肪氧化也是风干肠发酵过程中产生挥发性化合物并改善风味的重要途径之一。在63种挥发性化合物中, 线性醛、酮及其相应的醇、酸和酯以及烷烃是由脂肪的自动氧化产生^[30]。己醛、庚醛和壬醛可能分别是亚油酸、*n*-6和*n*-9多不饱和脂肪酸氧化的产物^[4]。己烷和庚烷通常由脂肪自动氧化产生的过氧化物经分子重新排列而产生^[31]。当这些化合物达到一定浓度时, 即可产生风干肠特有的发酵香味。如表4所示, 在第0天时挥发性化合物只检测出了壬醛, 随着发酵时间的延长, 脂肪氧化促进了醛类和酮类物质的大量生成, 第12天时, 与对照组相比, NaNO₂的添加显著降低了风干肠中己醛的相对含量($P<0.05$), 但与NaNO₂的添加量不相关($P>0.05$)。己醛是肉中脂肪酸自动氧化最重要的产物, 易产生具有刺激性的腐败和辛辣的味道^[32]。此外, NaNO₂添加量显著影响风干肠中辛醛和壬醛的相对含量, 这2种物质只有在NaNO₂添加量大的风干肠中有所减少。同时, 与对照组相比, NaNO₂的添加还显著降低了作为脂肪酸氧化最终产物的酮类物质的相对含量($P<0.05$), NaNO₂添加量越大, 酮类物质相对含量越小($P<0.05$)。醛类和酮类挥发性化合物相对含量的减少可以归因于NaNO₂抗脂肪氧化的作用, 这与POV和TBARS值的测定结果相符。

4组风干肠中, 共检测出22种源于香辛料的挥发性化合物, 包括3种醇、16种烯烃和3种其他物质, 从表4可以看出, 此类物质不受发酵时间以及NaNO₂添加量的影响($P>0.05$)。

表4 风干肠挥发性风味化合物相对含量的变化
Table 4 Changes in relative contents of volatile flavor compounds in sausages

种类	化合物名称	相对含量/%				
		第0天		第12天		
		0 g/kg NaNO ₂	0 g/kg NaNO ₂	0.05 g/kg NaNO ₂	0.10 g/kg NaNO ₂	0.15 g/kg NaNO ₂
醛类	己醛	ND	1.68±0.12 ^A	0.53±0.06 ^B	0.56±0.13 ^B	0.59±0.12 ^B
	庚醛	ND	0.35±0.09 ^A	0.26±0.04 ^A	0.32±0.06 ^A	0.30±0.05 ^A
	辛醛	ND	0.06±0.01 ^A	0.04±0.01 ^{AB}	0.02±0.00 ^B	0.03±0.01 ^B
	壬醛	0.08±0.02 ^B	0.14±0.02 ^A	0.10±0.02 ^{AB}	0.09±0.01 ^B	0.09±0.02 ^B
	癸醛	ND	0.06±0.01 ^A	0.05±0.01 ^A	0.04±0.01 ^A	0.04±0.01 ^A
	2-辛烯醛	ND	0.02±0.00	ND	ND	ND
	2-甲基丙醛	ND	0.05±0.01 ^A	0.09±0.02 ^A	0.07±0.02 ^A	0.08±0.02 ^A
	2-甲基丁醛	ND	0.12±0.05 ^A	0.04±0.01 ^B	0.04±0.01 ^B	0.03±0.00 ^B
	3-甲基丁醛	ND	0.08±0.02 ^A	0.06±0.01 ^A	0.10±0.03 ^A	0.06±0.02 ^A
	3-羟基丁醛	ND	0.79±0.13 ^A	0.85±0.07 ^A	0.81±0.12 ^A	0.77±0.09 ^A
	苯甲醛	ND	0.07±0.01 ^A	0.06±0.01 ^A	0.06±0.02 ^A	0.07±0.03 ^A
	苯乙醛	ND	0.28±0.04 ^A	0.22±0.03 ^A	0.25±0.04 ^A	0.29±0.04 ^A
	乙醇	39.58±1.33 ^A	5.16±0.67 ^B	5.21±0.69 ^B	5.11±0.51 ^B	4.99±0.36 ^B
	己醇	ND	2.65±0.74 ^A	2.51±0.31 ^A	2.49±0.48 ^A	2.63±0.51 ^A
醇类	2-甲基-1-丙醇	ND	0.02±0.00 ^A	0.02±0.00 ^A	0.04±0.01 ^A	0.04±0.02 ^A
	2-甲基-1-丁醇	ND	0.06±0.02 ^A	0.05±0.01 ^A	0.05±0.01 ^A	0.04±0.01 ^A
	3-甲基-1-丁醇	0.22±0.01 ^B	0.38±0.06 ^A	0.15±0.03 ^B	0.21±0.06 ^B	0.17±0.07 ^B
	2,3-丁二醇	ND	0.24±0.06 ^A	0.32±0.02 ^A	0.34±0.04 ^A	0.33±0.06 ^A
	苯乙醇	ND	0.24±0.04 ^A	0.28±0.02 ^{AB}	0.35±0.04 ^B	0.32±0.02 ^{AB}

续表4

种类	化合物名称	相对含量/%				
		第0天	第12天			
		0 g/kg NaNO ₂	0 g/kg NaNO ₂	0.05 g/kg NaNO ₂	0.10 g/kg NaNO ₂	0.15 g/kg NaNO ₂
醇类	芳樟醇	0.57±0.02 ^A	0.62±0.08 ^A	0.56±0.04 ^A	0.55±0.03 ^A	0.59±0.10 ^A
	萜品烯-4-醇	0.34±0.05 ^A	0.33±0.03 ^A	0.37±0.02 ^A	0.41±0.07 ^A	0.35±0.06 ^A
	松油醇	0.22±0.02 ^A	0.23±0.01 ^A	0.29±0.01 ^A	0.27±0.06 ^A	0.25±0.04 ^A
	2-辛烯醇	ND	0.11±0.01	ND	ND	ND
	2-丙酮	ND	0.61±0.11 ^A	0.27±0.03 ^B	0.13±0.02 ^{BC}	0.11±0.03 ^C
	2-戊酮	ND	0.03±0.01 ^A	0.02±0.00 ^{AB}	0.03±0.00 ^A	0.01±0.00 ^B
	2,3-丁二酮	ND	3.91±0.24 ^A	2.86±0.16 ^B	1.30±0.21 ^C	1.19±0.11 ^C
	3-羟基-2-丁酮	ND	10.96±1.16 ^A	5.42±0.74 ^B	1.79±0.35 ^C	1.26±0.14 ^C
酸类	乙酸	ND	3.41±1.08 ^A	5.75±1.26 ^A	6.79±1.98 ^A	6.80±1.31 ^A
	丙酸	ND	ND	0.09±0.02 ^A	0.03±0.01 ^B	0.04±0.01 ^B
	己酸	ND	0.03±0.01 ^A	0.01±0.00 ^B	0.01±0.00 ^B	0.02±0.00 ^{AB}
	2-甲基丙酸	ND	1.79±0.38 ^A	0.77±0.11 ^B	ND	ND
	2-甲基丁酸	ND	0.15±0.03 ^A	0.14±0.03 ^A	ND	ND
	3-甲基丁酸	ND	1.33±0.06 ^A	0.53±0.04 ^B	0.06±0.02 ^C	0.03±0.01 ^C
	乙酸乙酯	0.30±0.06 ^C	4.78±0.53 ^{AB}	5.05±0.26 ^A	4.21±0.18 ^B	4.29±0.27 ^{AB}
酯类	己酸乙酯	ND	1.43±0.37 ^A	1.48±0.32 ^A	1.41±0.21 ^A	1.49±0.36 ^A
	苯甲酸乙酯	ND	ND	0.06±0.02 ^A	0.10±0.03 ^A	0.08±0.02 ^A
	乙酸甲酯	ND	0.12±0.04 ^B	0.16±0.03 ^B	0.51±0.06 ^A	0.09±0.02 ^B
	己酸甲酯	ND	1.04±0.28 ^A	1.09±0.11 ^A	1.16±0.32 ^A	1.11±0.14 ^A
	3-甲基丁酸甲酯	0.22±0.05 ^B	2.57±0.47 ^A	3.28±0.97 ^A	3.34±0.51 ^A	3.63±0.94 ^A
烷烃	戊烷	ND	0.02±0.00 ^B	0.04±0.01 ^B	0.12±0.03 ^A	0.04±0.01 ^B
	己烷	0.10±0.03 ^A	0.33±0.04 ^A	0.15±0.03 ^A	0.27±0.05 ^A	0.20±0.03 ^A
	辛烷	5.05±0.49 ^C	6.10±0.75 ^{BC}	7.61±0.96 ^{AB}	8.19±0.83 ^A	8.64±0.52 ^A
	庚烷	ND	0.31±0.05 ^A	0.24±0.06 ^A	0.20±0.03 ^A	0.21±0.04 ^A
	癸烷	ND	0.08±0.01 ^A	0.05±0.01 ^B	0.02±0.01 ^C	0.04±0.01 ^{BC}
	α -蒎烯	0.96±0.21 ^A	1.01±0.04 ^A	0.97±0.16 ^A	1.02±0.13 ^A	1.04±0.18 ^A
	β -蒎烯	0.52±0.09 ^A	0.59±0.02 ^A	0.51±0.06 ^A	0.57±0.08 ^A	0.54±0.10 ^A
烯烃	蒎烯	0.43±0.04 ^A	0.41±0.03 ^A	0.45±0.03 ^A	0.49±0.06 ^A	0.44±0.05 ^A
	α -水芹烯	0.33±0.04 ^A	0.37±0.05 ^A	0.29±0.04 ^A	0.34±0.07 ^A	0.31±0.03 ^A
	β -水芹烯	0.20±0.03 ^A	0.23±0.02 ^A	0.19±0.02 ^A	0.24±0.03 ^A	0.21±0.02 ^A
	罗勒烯	0.37±0.01 ^A	0.41±0.07 ^A	0.38±0.07 ^A	0.36±0.02 ^A	0.39±0.04 ^A
	3-蒎烯	0.40±0.02 ^A	0.37±0.06 ^A	0.35±0.05 ^A	0.34±0.05 ^A	0.34±0.03 ^A
	α -月桂烯	0.12±0.03 ^A	0.14±0.03 ^A	0.08±0.02 ^A	0.09±0.02 ^A	0.11±0.03 ^A
	β -月桂烯	0.06±0.01 ^A	0.04±0.01 ^A	0.08±0.03 ^A	0.07±0.01 ^A	0.05±0.01 ^A
	可巴烯	0.20±0.06 ^A	0.39±0.08 ^A	0.34±0.05 ^A	0.41±0.04 ^A	0.38±0.06 ^A
	石竹烯	0.34±0.04 ^A	0.36±0.05 ^A	0.32±0.03 ^A	0.43±0.06 ^A	0.36±0.07 ^A
	香桉烯	0.14±0.02 ^A	0.12±0.03 ^A	0.12±0.03 ^A	0.12±0.03 ^A	0.11±0.03 ^A
	邻伞花烃	0.73±0.15 ^A	0.76±0.12 ^A	0.74±0.12 ^A	0.69±0.08 ^A	0.70±0.07 ^A
	柠檬烯	0.29±0.07 ^A	0.24±0.03 ^A	0.23±0.05 ^A	0.28±0.04 ^A	0.24±0.04 ^A
	草蒿	0.16±0.03 ^A	0.15±0.02 ^A	0.14±0.01 ^A	0.18±0.03 ^A	0.16±0.03 ^A
	茴香烯	0.16±0.02 ^A	0.14±0.03 ^A	0.18±0.01 ^A	0.14±0.02 ^A	0.13±0.01 ^A
	甲苯	0.46±0.06 ^A	0.41±0.05 ^A	0.49±0.06 ^A	0.43±0.08 ^A	0.45±0.06 ^A
	对二甲苯	0.23±0.04 ^A	0.30±0.04 ^A	0.28±0.02 ^A	0.24±0.03 ^A	0.25±0.02 ^A
	丁香酚	1.48±0.13 ^A	1.40±0.25 ^A	1.51±0.14 ^A	1.45±0.11 ^A	1.44±0.18 ^A

注：同行不同大写字母表示差异显著 ($P<0.05$)；ND:未检出。

3 结论

本实验研究不同NaNO₂添加量对自然发酵哈尔滨风干肠理化特性及挥发性化合物的影响。结果表明NaNO₂添加量不影响风干肠的pH值、水分活度和发酵

后期(6~12 d)的 L^* 值,但在发酵初期(0~3 d),当NaNO₂添加量达到0.10 g/kg时,可显著降低风干肠的 L^* 值,且当NaNO₂添加量达到0.10 g/kg时,便可以有效抑制脂肪氧化,提高风干肠的 a^* 值。此外在发酵后期NaNO₂添加量与残留量之间相关性不显著,后期可进一步研究NaNO₂残留量在亚硝胺形成中的作用。微生物分析结果表明,NaNO₂添加量不影响风干肠中细菌总菌和乳酸菌的生长,但只有当NaNO₂添加量达到0.10 g/kg时,才可显著降低大肠杆菌菌群的繁殖。与此同时,添加NaNO₂还能够抑制由脂肪氧化得到的氧化产物的产生,且与低NaNO₂添加量风干肠相比,当NaNO₂添加量达到0.10 g/kg时,可以抑制更多脂肪氧化产物的形成,但NaNO₂的添加对一般的风味化合物产生无不良影响且与NaNO₂添加量不相关。综上所述,可以将风干肠中NaNO₂的添加量减少为0.10 g/kg。

参考文献:

- [1] 张素燕,高爱武.肉制品中亚硝酸盐替代物应用研究进展[J].肉类研究,2016,30(10):45-48. DOI:10.15922/j.cnki.rlyj.2016.10.009.
- [2] 刘昌华,王艳,章建浩,等.固相微萃取-气质联用法测定鲈鱼风干成熟工艺过程中的挥发性化合物变化[J].食品科学,2013,34(10):250-254. DOI:10.7506/spkx.1002-6630-201310055.
- [3] 杨君娜,李家鹏,周彤,等.亚硝酸钠添加量对萨拉米色泽及主要栅栏因子的影响[J].肉类研究,2014,28(12):24-27.
- [4] 向廷建,刘晓蓉,秦洋,等.亚硝酸钠在中式香肠中抗氧化作用的研究[J].肉类工业,2013(4):28-32. DOI:10.3969/j.issn.1008-5467.2013.04.010.
- [5] 董庆利,郭黎洋,屠康,等.不同亚硝酸盐添加量的低温蒸煮香肠的风味研究[J].食品科学,2007,28(12):366-371. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2007.12.086.
- [6] HOSPITAL X F, CARBALLO J, FERNÁNDEZ M, et al. Technological implications of reducing nitrate and nitrite levels in dry-fermented sausages: typical microbiota, residual nitrate and nitrite and volatile profile[J]. Food Control, 2015, 57: 275-281. DOI:10.1016/j.foodcont.2015.04.024.
- [7] BERARDO A, MAERE H D, STAVROPOULOU D A, et al. Effect of sodium ascorbate and sodium nitrite on protein and lipid oxidation in dry fermented sausages[J]. Meat Science, 2016, 121: 359-364. DOI:10.1016/j.meatsci.2016.07.003.
- [8] JOOSEN A M, KUHNLE G G, ASPINALL S M, et al. Effect of processed and red meat on endogenous nitrosation and DNA damage[J]. Carcinogenesis, 2009, 30(8): 1402-1407. DOI:10.1093/carcin/bgp130.
- [9] 刘彩红.发酵芹菜粉替代亚硝酸盐在亚硝化反应体系及腌肉制品中的作用效果研究[D].天津:天津农学院,2015.
- [10] SUN Q, CHEN Q, LI F, et al. Biogenic amine inhibition and quality protection of Harbin dry sausages by inoculation with *Staphylococcus xylosum* and *Lactobacillus plantarum*[J]. Food Control, 2016, 68: 358-366. DOI:10.1016/j.foodcont.2016.04.021.
- [11] VARELTZIS P, HULTIN H O, AUTIO W R. Hemoglobin-mediated lipid oxidation of protein isolates obtained from cod and haddock white muscle as affected by citric acid, calcium chloride and pH[J]. Food Chemistry, 2008, 108(1): 64-74. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.10.043.

- [12] WANG L L, XIONG Y L. Inhibition of lipid oxidation in cooked beef patties by hydrolyzed potato protein is related to its reducing and radical scavenging ability[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(23): 9186-9192. DOI:10.1021/jf051213g.
- [13] 宋永, 乔娜, 温婷婷, 等. 顶空固相微萃取-气质联用分析哈尔滨风干肠中的挥发性风味化合物[J]. *食品科学*, 2013, 34(2): 224-226.
- [14] SHI J, XIE J, GAO Z, et al. Effects of ozone water dipping and super-chilling on improving preservation quality of pomfret fillet[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(6): 274-279. DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2013.06.034.
- [15] 胡晓亮, 王易芬, 郑晓伟, 等. 抗冻剂在水产品冻藏中的应用研究[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(35): 38-42.
- [16] MAHA M M A, ABOGROUN H A, IBRAHEEM M T. Effect of nitrite and citric acid on the chemical composition and pH of the canned beef sausages[J]. *Online Journal of Animal & Feed Research*, 2015, 6(4): 150-158.
- [17] 王俊, 周光宏, 徐幸莲, 等. 发酵香肠成熟过程中理化性质变化研究[J]. *食品科学*, 2004, 25(10): 63-66. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2004.10.010.
- [18] HONIKEL K O. The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products[J]. *Meat Science*, 2008, 78(1/2): 68-76. DOI:10.1016/j.meatsci.2007.05.030.
- [19] FERNÁNDEZ-LÓPEZ J, SENDRA E, SAYAS-BARBERÁ E, et al. Physico-chemical and microbiological profiles of “salchichón” (Spanish dry-fermented sausage) enriched with orange fiber[J]. *Meat Science*, 2008, 80(2): 410-417. DOI:10.1016/j.meatsci.2008.01.010.
- [20] 孙钦秀, 董福家, 孔保华, 等. 添加亚硝酸钠和维生素E对哈尔滨风干肠中亚硝胺的影响[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(12): 296-301. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.12.054.
- [21] 张毅峰. 亚硝酸盐在肉制品中的应用及趋势[J]. *肉类工业*, 2015(10): 46-49. DOI:10.3969/j.issn.1008-5467.2015.10.019.
- [22] RIEL G, BOULAABA A, POPP J, et al. Effects of parsley extract powder as an alternative for the direct addition of sodium nitrite in the production of mortadella-type sausages-impact on microbiological, physicochemical and sensory aspects[J]. *Meat Science*, 2017, 131: 166-175. DOI:10.1016/j.meatsci.2017.05.007.
- [23] TERNES M J, MILKOWSKI A L, RANKIN S A, et al. Determining the impact of varying levels of cherry powder and starter culture on quality and sensory attributes of indirectly cured, emulsified cooked sausages[J]. *Meat Science*, 2011, 88(2): 311-318. DOI:10.1016/j.meatsci.2011.01.009.
- [24] ALLEY G, COURTS D, DEMEYER D. Effect of nitrate, nitrite and ascorbate on colour and colour stability of dry, fermented sausage prepared using ‘back slopping’[J]. *Meat Science*, 1992, 32(3): 279-287.
- [25] CHEN Q, KONG B, HAN Q, et al. The role of bacterial fermentation in lipolysis and lipid oxidation in Harbin dry sausages and its flavour development[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 77: 389-396. DOI:10.1016/j.lwt.2016.11.075.
- [26] 黄金枝, 杨荣玲, 唐道邦, 等. 发酵广式腊肠加工过程中脂质氧化特性及其指标间的相关性分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(16): 197-202. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201516036.
- [27] ARDÖ Y. Flavour formation by amino acid catabolism[J]. *Biotechnology Advances*, 2006, 24(2): 238-242. DOI:10.1016/j.biotechadv.2005.11.005.
- [28] 潘丽军, 何宇洁, 蔡克周, 等. 顶空固相微萃取-气质联用法测定哈尔滨红肠的挥发性风味物质[J]. *食品科学*, 2012, 33(10): 232-236.
- [29] 张根生, 程健博, 岳晓霞, 等. 花椒对哈尔滨风干肠菌系及其菌系对风味的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(8): 184-190. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201708029.
- [30] 常海军, 彭荣, 唐春红. 重庆城口腊肉挥发性风味化合物分析[J]. *食品科学*, 2016, 37(4): 120-126. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201604022.
- [31] 乔发东, 马长伟. 宣威火腿加工过程中挥发性风味化合物分析[J]. *食品研究与开发*, 2006, 27(3): 24-29. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2006.03.009.
- [32] CHEN Q, LIU Q, SUN Q, et al. Flavour formation from hydrolysis of pork sarcoplasmic protein extract by a unique LAB culture isolated from Harbin dry sausage[J]. *Meat Science*, 2015, 100: 110-117. DOI:10.1016/j.meatsci.2014.10.001.