

亚硝酸钠在腌肉中的应用现状

Robert G. Cassens

原著

朱秋劲 编译 (贵州大学〈南区〉食品科学系, 贵阳 550025)

李洪军 审校 (西南农业大学食品科学学院, 重庆 400716)

摘要 本文就亚硝酸盐与人体健康以及食品安全性问题, 从吸收、代谢生理和流行病学等诸多方面进行了评述, 反映了近 15 年来在腌肉中亚硝酸钠的应用情况。至今, “亚硝酸盐问题”仍未得到解决。

关键词: 腌肉 亚硝酸盐 食品安全

硝酸盐和亚硝酸盐用于腌制肉已有数百年历史。本世纪 70 年代以来, 亚硝酸盐腌制肉的食品安全问题引起人们的关注。因为一方面它可使食品在色泽、风味和组织结构等方面满足消费者的感官要求, 并可拮抗肉毒梭状芽胞杆菌传播; 另一方面, 腌肉中亚硝酸盐残存超过一定量, 会危害人体健康。因此, 在腌制肉加工过程中, 必须严格地控制工艺条件, 掌握合理的添加量。此外, 寻找取代亚硝酸盐的新制剂或复合制剂的工作正在进行。

1. 从流行病学看亚硝酸盐与健康

人们生活在动态的氮循环中, 环境中硝酸盐能还原为亚硝酸盐, 亚硝酸盐会氧化为硝酸盐。但在人体内, 这种变化更加复杂。为了认知亚硝酸盐对人体的作用, 自 80 年代以来, 国际上许多学者用流行病学的手段进行研究。

人类比动物接触更多的外源性亚硝酸盐类物质。例如, 抽烟中含有众多的致癌物; 培根不仅含有亚硝胺, 而且具有亚硝胺的前体物——亚硝盐及另外的成分 (如亚硝基作用抑制剂)。培根经微波烹饪后, 比传统的煎法制备的产品产生较低的亚硝基吡咯烷, 因此, 科学的加工技术是降低食品中有害物质的重要环节。流行病学研究受辅助因子影响变得复杂, 例如, 新鲜水果含有较多的维生素 C, 能对身体起保护作用。尽管如此, 科学家认为流行病学掌握着最终解答关键问题的钥匙。

硝酸盐、亚硝酸盐及 N—亚硝基化合物是

“亚硝酸盐问题”所触及的一类物质。人体吸收的硝酸盐绝大部分会被迅速清除, 有部分则转移到涎腺和隐贮在口腔, 被微生物还原为亚硝酸盐, 随着唾液进入胃中。如果人体自身胃酸分泌不足或泌尿感染, 微生物性的还原作用加强。内源性亚硝酸盐的合成作用也会在其它部位发生。动物实验证明了数以百计的 N—亚硝基化合物具有强力致癌作用。要控制这类化合物的摄取, 首先须把握它们的来源途径。

1981 年美国国家科学院 (NAS) 关于膳食结构部分的报告指出, 人体摄入的亚硝酸盐有 39% 来自腌肉, 34% 来自焙烤食品和谷类食物, 另外 16% 来源于蔬菜。另报道, 人们所摄入的硝酸盐有 87% 来源于蔬菜。Walters 指出, 以亚硝酸根离子计, 每日摄入的亚硝酸盐总量共有 12.15mg, 其中有 0.02mg 在食品中分解, 有 1.20mg 是添加的, 有 10.0mg 来自蔬菜中的硝酸盐, 0.06mg 是饮水中带来的, 还有 0.33mg 是胃中内源性代谢产物。人体内亚硝酸盐的主要来源是所摄食品的硝酸盐激活后的产物, 尤其以蔬菜为主。

大量的研究工作, 获取了许多宝贵的信息。如: N—亚硝基化合物与烟草引起的癌症有关; 摄入高量的硝酸盐会导致胃癌, 但 Wisconsin 饮料中所含的硝酸盐量并不能导致胃癌。

用基因生物标记分析方法, 提高了饮用水中硝酸盐毒害作用的风险评估水平。荷兰的

Kleinjans 等发现, 饮用水的硝酸盐毒害作用导致了体内对硝酸盐负载依赖性上升, 而且表现出与外周淋巴细胞同型染色体的频繁转化无关。

对内源性形成的 N-亚硝基化合物研究表明, 由于个体存在互相差异, 口服硝酸盐衰减显示出个体差别。但口服硝酸盐剂量越高, 个体形成的内源性 N-亚硝胺量就越高。N-亚硝基化合物和由亚硝酸盐衍生的诱变剂同人类癌症有直接联系。这种作用持续在整个生命期, 它们导致了致癌的亚硝胺形成, DNA 模板脱氨基作用和氧化损伤, 并且细胞质中的 NO 基团, 通过酶作用激活巨噬细胞和嗜中性粒细胞产生。

据报道, 孕妇所摄入的腌肉和炭烤肉与儿童癌症无关, 但发现, 热狗的消费与大脑肿瘤发病率有关联。儿童时代所消费的肉与癌症的相关性比从孕妇所分析结果具有更强的关联作用和更直接的影响。急性淋巴性白血病与汉堡包有强烈的联系。脑瘤发病率与儿童时期对火腿、培根、香肠和热狗的消费量呈正相关。所以经腌制和炭烤肉品与儿童癌症发生是有联系的。许多研究揭示了热狗与儿童白血病有相关作用。这些报道进一步证明了亚硝胺学说, 即 N-亚硝基化合物和其前体物—亚硝酸盐和硝酸盐是有害成分, 而 V_C 、 V_E 是 N-亚硝基作用的抑制剂, 对脑瘤起预防作用。

最新的研究认为, 来自腌肉的亚硝酸盐是主要问题, 并不是所有的亚硝酸盐。对神经性肿瘤而言, 亚硝基酰胺比亚硝胺具有更直接的致癌作用。

尽管亚硝酸盐类具有危害作用, 但在腌制肉中过份降低亚硝酸盐使用量会导致更大灾难。从 1956 年至 1978 年, 欧共体国家 (EEC) 报告了 250 起肉毒梭菌事件, 影响到 1850 人, 其中死亡 377 人。Walters 认为减少亚硝酸盐使用量最有希望的方法是应用 V_C 及类似物质去阻碍亚硝胺的形成。

2. 人体对亚硝酸盐的吸收及代谢

作为外源性的硝酸盐和亚硝酸盐, 经摄食

后在体内的变化, 对流行病的危险性评估是相当重要的。上消化道对硝酸盐的吸收很快, 且大部分能迅速从尿液中排出, 硝酸盐半排出期平均为 5 小时。摄入的亚硝酸盐则在另一部分消化道进行反应, 只要被吸收进入血液系统, 会迅速地氧化成硝酸盐, 还会使少量的血红蛋白成为高铁血红蛋白。

经血液运输的部分硝酸盐会通过唾液腺的分泌作用排出。这个排出量约占消化的硝酸盐的 25%, 并且在唾液腺分泌的硝酸盐中约有 20%, 被还原为亚硝酸盐, 即在唾液腺中所吸收的硝酸盐实际仅有 5% 还原为亚硝酸盐, 并被再次摄入。这个结论可作为衡量身体总的硝酸盐负载的定量标准。

人体中, 内源性硝酸盐和亚硝酸盐的合成作用过程具有更深的意义, 但人们对此了解甚少。例如前述的胃酸缺乏和受感染的泌尿系统, 有利于硝酸盐的还原作用, 生成内源性的亚硝酸盐物质。

由于微生物依次在消化系统中的作用, 导致了硝酸盐摄入量与排出量之差。差余部分可能在体内形成 N-亚硝基化合物。例如, 在尿液中测检出婴儿对硝酸盐排出率高达 100%, 而成人仅占 30~35%。内源性合成物很可能是膳食中硝酸盐衍生的产物, 并可能是人们排泄物中总的 N-亚硝基化合物的主要来源。有人利用尿液中排出的 N-亚硝基脯氨酸作为人体内源性亚硝基作用的评价物, 而作为亚硝基反应的前体物质——精氨酸, 进行基本的内源性亚硝基作用后, 会产生 N-亚硝基脯氨酸, 每人每天约产生 20 mmol。

Vittozzi 提出人体内源性合成的亚硝酸盐量, 每人每天产生约为 60mg (按 60kg 标准体重计算)。

用 ^{15}N 标记的化合物可研究硝酸盐和亚硝酸盐在体内的代谢。在消化道内硝酸盐的生物合成量是 8.89~10.3 $\mu\text{mol}/\text{天}\cdot\text{公斤体重}$ 。

人和哺乳动物中非细菌性的氮还原作用机制已经明确: L-精氨酸酶促转化得到 NO, 接着 NO 转变为亚硝酸盐和硝酸盐, 最后排出

体外。L-精氨酸是人体内源合成硝酸盐的前体物,通过标记显示,在尿液中过量的硝酸盐来源是由硝酸盐的内源性生理合成作用产生的,而不是人体库池流失的。

在膳食中可能存在的保护因子,使得致癌物亚硝胺的形成成为一个多重因素相互竞争的作用产物。现已知道,高浓度的蛋白质及其组分同消化道中某些物质作用相似,能有效清除亚硝酸盐。但从毒理学的观点看来,有关亚硝胺形成过程中蛋白质及其水解产物和氨基酸的混合物始终不是导致体内诱变剂和致癌物质消失的因素。

3. 腌肉中亚硝酸盐的状况

目前,包括膳食在内的环境因素成为人们关注的热点,毕竟它们是导致人体组织器官发生癌变的重要原因。

Cassens 在 1995 年调查了零售店中腌肉的亚硝酸盐残留量,培根为 7ppm,切片火腿为 6ppm,热狗是 4ppm (NO_2^- 计)。在美国,当今的腌肉中亚硝酸盐残留量仅是 1975 年指定用量的 1/10。

在食品中普遍存在有三种挥发性 N-亚硝胺物质,即 N-亚硝基二甲胺, N-亚硝基吡咯烷, N-亚硝基六氢吡啶。腌肉就是其中一类食品。在烟熏肉、培根和牛肉香肠中还含有 N-亚硝基噻唑烷-4-羧酸和 N-亚硝基噻唑烷。另外,还包括一些国家用硝酸盐保存的奶酪、熏鱼,生产啤酒和威士忌的麦芽,盐渍食品以及与食品相接触的材料,特别是橡胶类物质。

当用弹性橡胶网来进行火腿制作时,产品会带有 N-亚硝基二乙胺和 N-亚硝基丁二胺。

一些不规范的加工方法,常造成产品带有过多的 N-亚硝基化合物。如,高温烹任、焙烤或油煎,亚硝胺生成量最大。一般情况下,干制品、煎炸品、培根中含有肌酐酸,会使亚硝基作用变得缓慢和复杂,以致于不造成直接的危害。如果煮饭用不经淘洗的米,会使米饭

中产生较多的 N-亚硝基二甲胺。

近二十年来,由于烟熏、腌制、干燥等加工技术的改进,以及各国政府颁布了严格的亚硝酸盐用量标准,腌肉中亚硝酸盐的用量极度下降。众多的因素影响亚硝酸盐的残留量。德国 90 年代初每人每天摄入的挥发性 N-亚硝胺:男人约为 0.3 μg 、女人为 0.2 μg ,仅是十年前的 1/3。Osterdahtl 在 1988 年分析瑞典市售食品中挥发性 N-亚硝胺,估计每人每天摄入量为 0.29 μg ,其中有 93% 以上的量是由肉品和啤酒提供的。

蔬菜是外源性硝酸盐的主要来源。但鉴于蔬菜在膳食中积极的营养作用,因此没有必要告诫人们避免过量的消费。而应当以改善园艺技术来降低蔬菜中硝酸盐含量。

4. 腌肉中“亚硝酸盐问题”仍然存在

“亚硝酸盐问题”,特别是与腌肉有关的亚硝酸盐,虽然其使用量进一步减少,但仍未认清问题的关键,因为“消费腌肉是否有害人体健康?”还没有满意的回答,这都是因为生物内在的复杂性所造成的。

与此相反的中心议题是,亚硝酸盐具有重要的保护功能。NAS 在 1982 年报告中指明,腌肉中使用亚硝酸盐最主要的作用是抗菌作用——全面性的和专门的对肉毒杆菌。近来其保护作用的意义上升到新的认识高度,因为在肉的检验系统中,更关注与肉有关或与加工过程相联系的食物性疾病。

寻找部分或全部代替亚硝酸盐作用的试剂或处理方法的工作已经进行。须清醒地看到,近期内还不可能发现令人接受的代替物。而已广泛使用的 V_C 、 V_E 和亚硝酸盐的复合物,导致腌肉加工技术的工艺流程发生变革。此外,利用辐射处理、乳酸发酵等技术和应用山梨酸钾、次磷酸钠以及几种富马酸酯已使腌肉中亚硝酸盐残留量及挥发性亚硝基胺含量下降。与人体内合成的亚硝酸盐相比,造成的危害减小。

(下转第 16 页)

