中国肉类食品综合研究中心
CHINA MEAT RESEARCH CENTER
www.cmrc.com.cn
肉类研究
MEAT RESEARCH
2008.3

肉制品中亚硝酸盐的检测和控制

杜庆
(西南大学食品科学学院，重庆 400716)

摘 要：目前肉制品生产中，普遍使用亚硝酸盐作为发色剂。但亚硝酸盐具有毒性，可与胺类物质生成强致癌物质亚硝胺。因此本文简述了亚硝酸盐在肉制品加工中的作用，过量使用亚硝酸盐的危害。以及亚硝酸盐测定方法，探讨了亚硝酸盐在肉制品中残留情况的控制方法

关键词：亚硝酸盐；肉制品；测定；控制

Detection and Control the Nitrite in Meat Products

Du Qing
(Food Science College, Southwest University, Chongqing 4000716)

Abstract: Nitrite is widely used as chromogenic reagent in meat product at present, but nitrite is a poisonous reagent, and can produce carcinogenic nitrosamine after reacting with amine. So this article discusses the effects of nitrite and the harm of overcommitting nitrite in meat products in brief. And the determination of nitrite. Explore the Nitrite residues in meat products in the control method.

Key words: Nitrite; Meat products; Determination; Control
中图分类号：TS201.2 文献标志码：A 文章编号：1001-8123 (2008)03-0055-04

肉类制品中用的发色剂主要是亚硝酸盐和硝酸盐，例如火腿、香肠、腊肉等肉类食品在亚硝酸盐作用下能使肉品保持鲜艳的亮红色，具有独特风味，同时还具有较强的抑菌作用。在肉制品中亚硝酸盐约有5%～10%与肌肉蛋白发生反应，有1%～10%被氧化成硝酸盐，还有5%～20%以亚硝酸盐形式存在。亚硝酸盐摄入过多可能形成致癌性的亚硝酸胺而对人体健康产生危害[1]。肉制品加工中添加的亚硝酸盐往往以亚硝酸根形式存在，亚硝酸根很容易与肉制品中蛋白质分解产物胺类结合成亚硝胺。亚硝胺是一类强致癌物质，研究报道，新鲜猪肉中亚硝胺含量一般在0.5ug/kg。烟熏后的猪肉亚硝胺含量明显增加至0.8～2.4ug/kg。大红肠中亚硝胺含量可达10^5ug/kg[2, 3]。

1 亚硝酸盐的毒性

亚硝酸盐，为白色或淡黄色晶体颗粒或粉末，微带咸味，外观与滋味颇似食盐，易潮解，易溶于水，微溶于乙醇。亚硝酸盐是强氧化剂，进入血液后与血红蛋白结合，使氧合血红蛋 白变为高铁血红蛋白，从而失去携氧能力，导致组织缺氧。另外亚硝酸盐对周围血管有扩张作用。亚硝酸盐极易与胺合成一种致癌物质亚硝胺。

2 亚硝酸盐在肉制品中的作用

亚硝酸盐应用于肉制品中主要有以下几个作用：

(1)可以抑制肉毒梭状芽孢杆菌的生长，并且具有抑制许多其他类型腐败菌生长的作用。肉毒

万方数据

毒素具有高致死性，肉毒梭状芽胞杆菌的芽胞对热稳定，它在大部分肉制品进行热加工的温度下仍能生长，而亚硝酸盐能抑制这种菌的芽胞的生长，因而抑制了毒素的产生。亚硝酸盐是能加入肉制品并对肉毒梭状芽胞杆菌有抑制作用的唯一一种物质。

(2)具有优良的呈色作用，例如在肉类腌制过程中，亚硝盐在肉中形成NO，而 NO与血红素类化合物作用生成亚硝酰肌红蛋白，这种色素产生了腌肉的红色，大大提高了肉类制品的商品价值。

(3)具有抗氧化作用，亚硝酸盐能提高肉品的稳定性，防止脂肪氧化。还能延缓腌肉腐败。

(4)能够改善肉的风味。亚硝酸盐与食盐作用改变了肌红细胞的渗透压，增加盐分的渗透作用。促进肉制品成熟风味的形成，可以使肉制品具有弹性，口感良好，消除原料肉的异味，提高产品品质。其次在肉制品腌制过程中，亚硝酸盐能使泡胀的胶原蛋白的数量增多，从而增加肉的黏度和弹性。

3 几种亚硝酸盐检测的方法及特点

亚硝酸盐进入人体后能与人体内胺类和酰胺类化合物作用生成具有致癌作用的亚硝胺类物质，因此亚硝酸盐是食品检验中重要检测项目之一。

3.1 光度法

光度法测定亚硝酸盐占据了十分重要的地位。目前，光度法测定亚硝酸盐的方法除经典的格里斯(Griess)试剂比色法及其改良法外，又有一些报道如催化(褪色)光度法、流动注射系统一分光光度法、顺序注射系统一分光光度法、导数光度法等。

3.1.1 分光光度法

分光光度法它以其设备简单、操作快捷、灵敏度高、结果直观的优点，深受欢迎[4]。最常用的方法是格里斯(Griess)试剂比色法。是我国检测食品中亚硝酸盐的标准分析方法，但是其灵敏度较低，且使用的试剂毒性较大。因此在对其方法进行不断的改良。将其与液相色谱和连续流动分析相结合，拓宽了亚硝酸盐测定的样品多样性，使其能够测定一些更为复杂样品中的NO_2^-。这是分光光度法研究中的一个新热点。

20世纪末到21世纪初期，国外的许多研究者研究探索了流动注射分析在肉制品亚硝酸残留检测上的应用，取得了一定的成果。该方法是基于亚硝酸盐和硝酸盐还原为NO后，与Fe^{2+}和硫氰酸酯反应生成FeSCNNO，在460nm有最大吸光度，与亚硝酸盐和硝酸盐浓度成比例关系。检测下限为20mg/kg(亚硝酸盐)和13mg/kg(硝酸盐)。由于流动注射分析有一定的限度，因此Oliveira等2004年首次提出了顺序注射分析，可以替代流动注射分析。这两种方法开创了分光光度法检测技术的新局面。

3.1.2 催化光度法

NO^{2-}在稀磷酸溶液中催化Evan' S Blue(依文思蓝)一氯酸钾氧化还原反应，利用硫酸介质中NO^{2-}催化氯酸钾氧化吖啶橙的褪色反应，建立了微量NO^{2-}的催化光度法用于肉制品中亚硝酸盐的测定，与国家标准方法比较相符。该方法适用范围广、无毒、灵敏度高、选择性好，而且设备简单、操作方便，改变了现行国家标准中使用α—萘胺为显色剂的不利现状。

室温条件下 (25℃)亚硝酸根在盐酸介质中对溴酸钾氧化中性红的反应有强烈的催化作用，据此运用导数伏安法建立了测定亚硝酸根的新方法，并应用于肉类食品检测，获得满意效果。

3.2 亚临界水萃取法

亚临界水萃取[5]作为一种新的样品预处理技术具有设备简单、萃取时间短、试剂用量小、无二次污染等特点， 肉制品中的亚硝酸盐可以溶于水，但它被脂肪和蛋白质包夹，因而影响其提取效率。 有研究员采用亚临界水萃取技术对肉制品中的亚硝酸盐进行提取，并于国家标准方法进行比较，研究结果表明，亚临界水萃取对亚硝酸盐的优化条件为：萃取温度120℃，萃取时间15min，萃取溶液为5mL硼砂饱和溶液和20mL去离子水[6]。可成功用于实际样品的测定。

3.3 荧光分析法

荧光分析法是光谱分析法的一种。荧光分析法的原理是亚硝酸盐与过量的对氨基苯磺酸重氮化后，剩余的对氨基苯磺酸与荧光胺作用，生成稳定的荧光团和无荧光的水解产物，在激发波长436nm、荧光波长495nm下其荧光强度与对氨基苯磺酸的量成正比。对氨基苯磺酸原始量与重氮化后过剩的对氨基苯磺酸的量的差值为与亚硝酸盐发生重氮化反应的对氨基苯磺酸的量，进而算出

万方数据

亚硝酸盐的含量。该方法的优点是灵敏度高、选择性强、试样用量少，且不受检测液本身颜色和浑浊的干扰，也不受样品稀释度的影响；但操作较复杂，对环境因素敏感，干扰因素较多，而且适用范围不广(因为能发生荧光的物质相对较少)。

亚硝酸盐检测的方法层出不穷，除了上述具体介绍的三种外还有其他的方法。如：气相色谱法、高效液相色谱法、催化动力学法等。他们各有利弊，因此在应用时应根据具体的情况选择合适的检测方法。

4 影响亚硝酸盐残留的因素

影响亚硝酸盐残留量的因素主要涉及原料肉的品种、亚硝酸盐的使用量、原料肉的pH值、腌制温度和腌制时间以及其他因素的作用等。

4.1 原料肉的品种

亚硝酸盐的消耗量取决于肉中血红素的衍生物氧化高铁血红素的含量。牛肉与猪肉相比，氧化高铁血红素的含量多，亚硝酸盐的消耗量就多，因此发色强。

4.2 亚硝酸盐的使用量

亚硝酸盐的残留量与亚硝酸盐的使用量有关，相同条件下，亚硝酸盐的使用量越大，其残留量也越大，同时，也会影响肉制品的色泽。亚硝酸盐用量不足时，颜色淡而不均，在空气中氧气的作用下会迅速变色，造成贮藏后色泽的恶劣变化。用量过大时，过量的亚硝酸根的存在又能使血红索物质中的卟啉环的α一甲炔键硝基化，生成绿色的衍生物。为了确保安全，保证肉色，我国规定：在肉类制品中亚硝酸盐最大使用量为0.15g/kg。

4.3 原料肉的pH值

因肉的pH值会影响肉的发色效果固也影响亚硝酸盐的用量。肉的pH值越低，亚硝酸盐的消耗越多。亚硝酸钠只有在酸性介质中才能还原成NO。在过低的pH值环境中，亚硝酸盐的消耗量增大，一般发色的最适宜的 pH值范围为5.6～6.0。

4.4 添加物

肉制品中的一些添加物也会对其使用量和残留量有所影响。

5 降低肉制品中亚硝酸盐残留量的方法

以上阐述了亚硝酸盐在肉制品生产的作用之多及对人体危害之大，但至今还未找到一种理想的、能够完全替代亚硝酸盐的物质。鉴于以上原因，世界各国都在致力于研究减少肉制品中亚硝酸盐残留量的措施。

5.1 化学方法

5.1.1 添加天然物质降低亚硝酸盐残留量

姜蒜汁：生姜大蒜为天然产品，用姜蒜汁处理肉制品，不仅能增加产品风味等感官质量，还可以阻断致癌物质亚硝胺的化学合成，从而有很好的防癌作用。张平等报道[7]姜汁提取液对亚硝酸盐有清除作用。

芦荟：秦卫东报道，芦荟对亚硝酸盐的清除率与添加量之间存在良好的线性关系。该清除作用受pH值和作用时间的影响。在pH为4、反应时间达到60min时，清除率达到最大。将芦荟以15%添加到狗肉制品中的结果表明：芦荟复合肉制品中亚硝酸钠残余量为16.86mg/kg，降低了35．26%[8]。

茶：绿茶是一种有效的NO^{2-}的消除剂。据吴永宁报道，茶叶有抑制亚硝酸盐致突变的作用，各种茶叶均有阻断N一亚硝基化合物合成的作用，平均阻断率为65%，绿茶优于红茶，凡TP含量高的茶叶，阻断效果较好。

5.1.2 添加抑菌剂降低亚硝酸盐残留量

山梨酸盐：山梨酸盐联用其他添加剂控制肉毒杆菌也同样有效。在肉制品中添加2600mg/kg对肉毒梭菌的抑制效果和添加156mg/kg亚硝酸盐的效果相同。当山梨酸盐与亚硝酸盐联用时，亚硝酸盐浓度至少应为40mg/kg。

延胡索酸酯类：延胡索酸甲酯和延胡索酸乙酯以1250～2500mg/kg的量使用时，对肉毒梭菌的制制作用和使用120mg/kg的亚硝酸盐一样，但是延胡索酸酯类对产品的感官可接受性还没有被深入地研究。

5.1.3 添加发色剂降低亚硝酸盐残留量

红曲色素：为了有效地抑菌和抗氧化，当添加300～400mg/kg的红曲红色素和25～50mg/kg的亚硝酸钠即可获得具有良好的色泽和抑菌效果的肉制品。利用天然红曲色素增色。不仅可以减少60%的亚硝酸盐的用量，还可以增加肉制品中氨基酸的含量，风味独特。

抗坏血酸：用120mg/kg和550mg/kg的抗坏而酸钠和异抗坏血酸钠可以降低亚硝酸盐水平。唐爱明[9]报道，为了降低亚硝酸根的残留，减少形

万方数据

成亚硝胺的可能性，在亚硝酸和三甲胺的混合物水溶液中加入碱性氨基酸，在氨基酸呈中性和酸性时，则完全可以阻止二甲基亚硝胺的生成，并有良好的护色效果。杨锡洪[10]等采用组氨酸与血红蛋白形成配位复合物，替代亚硝酸钠的发色作用。灌肠实验表明，制备的无硝色素可以赋予肉制品理想的红色，且色泽稳定，再与防腐剂、抗氧化剂等组成多元腌制系统，可以完全替代亚硝酸盐在肉制品加工中的多功能性，实现无硝生产。

5.1.4 多组分肉类腌制剂

多组分肉类腌制剂不使用亚硝酸盐．但基本上可以达到发色、抑菌和产生特有风味等各种效果。

5.2 生物方法

主要是利用可产生的亚硝酸盐还原酶降解亚硝酸盐的微生物或者其产生的亚硝酸盐还原酶来降低肉制品中亚硝酸盐含量。这方面的研究较少，但它也是一个发展方向。其中在乳酸菌发酵中的研究较多。在肉制品中加人乳酸菌，如乳杆菌属的嗜酸乳杆菌、保加利亚乳杆菌、链球菌属中的乳酸链球菌等，能降低pH值，促进亚硝酸盐的还原作用，从而使亚硝酸盐分解，大大降低亚硝酸盐残留量，进一步减少了残留的NO^{2-}与胺反应生成致癌物质—亚硝胺。

酶法处理：进一步的研究集中在用硝酸盐和亚硝酸盐还原酶等取代活的发酵剂培养物。从理论上讲，产生的结果同微生物是一样的。

6 展望

亚硝酸盐作为重要的食品添加剂，在肉制品加工中发挥着多方面的作用。由于其安全性问题，如何测定和降低亚硝酸盐在肉制品中的残留量一直备受人们的关注。虽然科学工作者已经做了很多工作，但在这方面我们还有一段路要走，今后的研究方向可集中在以下三个方面：菌种选育，发挥微生物的潜在能力，对微生物进行选种和育种改良，通过调节培养条件 ，或改变基因，即利用突变体，从技术上对菌种加以改良；多菌种发酵，利用不同菌种间性能互补的特点对肉制品发酵。通过试验办法，借助对比实验、随机实验回归正交实验，对混合菌种发酵结果与肉制品质量特性进行亚硝酸盐降解率的定量分析，以便寻求到符合设计目标值并且稳定性高的最佳参数组合；固定化酶和固定化微生物，即从具有亚硝酸盐还原酶的微生物细胞中，提出酶再进行固定化，此为固定化酶法。将具有亚硝酸盐还原酶活性的微生物，直接固定化，此为固定化微生物方法。两法均可用于肉制品生产中，从而降低肉制品中亚硝酸盐的残留量。

参考文献

[1] 高岐，张海燕．化学发光分析法测定食品中微量亚硝酸根 [J]．理化检验—化学分册，2003，39(9)：515-516．

[2] 许牡丹，毛跟年．食品安全性与分析检测 [M]．北京：化学工业出版社，2003，232．

[3] 吴永宁．现代食品安全科学[M]．北京：化学工业出版社，2003，248-259．

[4] 丁旭光，张捷莉，刘志强，等．几种肉制品中硝酸盐的测定 [J]．食品科学，2004，25(10)：276-279．

[5] 吴仁铭．亚临界水萃取在分析化学中的应用 [J]．化学进展，2002，14(1)：32-36．

[6] 王耀，陆晓华．亚临界萃取肉制品水中的亚硝酸盐的研究 [J]．食品工业科技，2006，12：178-180．

[7] 张平．姜汁对亚硝酸盐清除作用的研究 [J]．黑龙江八一农垦大学学报，2005，17(4)：73-75．

[8] 秦卫东．芦荟清除亚硝酸盐的能力及其在肉制品中的作用 [J]．食品科技，2005．

[9] 唐爱明．乳酸菌降解肉制品中亚硝酸盐机理及菌株筛选研究 [D]．湖南农业大学硕士学位论文，2004．

[10] 杨锡洪．亚硝酸盐替代物—组氨酸发色作用的研究 [J]．食品与生物技术通报，2005，24(5)：102-105．

万方数据