

稳定血色素及其在灌肠制品中 代替亚硝呈色的研究

李苏龙 闵连吉 马兴盛

(黑龙江商学院食品系)

摘要

本文用二种方法未稳定动物血色素中的 Fe^{2+} ,即NO,稳定法和亚硝稳定法,使稳定的血色素在肠制品中能够代替亚硝腌制呈色,没有残留亚硝或残留极小。实验结果证明: NO稳定法和亚硝稳定法是成功的。

关键词: 血色素 亚硝

一. 引言

世界肉类工业目前正面临着两个难题,一是如何充分利用动物血液〔1〕。血液得不到充分利用的根本原因是由于血液中的血色素添加到食品中后,加热时变为褐色,感观质量差而影响消费。因此,血液的利用受到了限制,其利用率不足30%。世界各国肉类工作者花了二十多年的时间设法脱色除去血色素,只利用其蛋白质,但不甚理想。二是如何解决肉制品中残留亚硝致癌的问题〔2〕。自从发现残留亚硝是致癌物的前体后,人们便开始寻找可以代替亚硝呈色的物质,为此做了大量的工作。

本研究为充分利用血液和代替亚硝,另辟新径,通过稳定血色素,并将其添加到肉制品中,找到了适合我国国情的、可以解决上述两个难题的一条出路。

二. 实验材料和实验方法

(一) 实验材料

肉: 市售

亚硝酸钠、抗坏血酸: 分析纯

NO、血红蛋白、血色素: 自制

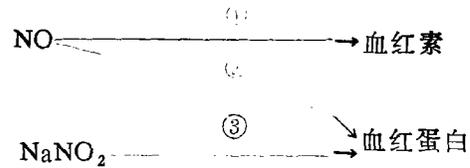
(二) 试验装置和设备

1. 自行设计的真空反应装置
2. CS—1型实验用超滤器

(三) 研究方法

1. 血色素稳定实验方案

按如下方案安排实验:



NO在真空下通入血色素或血红蛋白溶液中进行反应(反应①、②), $NaNO_2$ 在还原剂Vc存在下腌制血红蛋白(反应③), 实验中测定亚硝基血红素的合成率, 亚硝酸钠腌制血红蛋白的发色率, 测定方法见文献〔3〕。

2. 无硝血色素在灌肠制品中的应用

(1) 工艺流程

原料整理和分割→绞肉和斩拌→拌馅加入稳定血色素)→灌肠→烘烤→煮制→熏制(样品肠A₁)

对照样品增加“亚硝腌肉呈色”程序(对照肠A₂)

(2) 肠制品色泽判别方法

采用Scheffe对比法〔4〕, 比较A₁和A₂色泽的差别。选择12名视觉敏感的评判员, 每人按A₁→A₂和A₂→A₁两种顺序进行视觉检查, 然后按如下标准判别色泽差别程度并得出统计结论。

先感觉	-3	-2	-1	0	1	2	3
比后感觉	非常不好	很不好	不好	无差别	好	很好	非常好

三. 结果与讨论

(一) NO稳定血红蛋白的实验结果

影响NO稳定血红蛋白的因素有：反应溶液的pH值, 通气时间等。由于血红蛋白溶液pH的改变会引起血红蛋白本身的变性, 所以pH值不能考虑。只考虑通气时间对色素合成率的影响。实验结果列于表1。

表1. 通气时间对NO 稳定血红蛋白的影响

通气时间(分钟)	5	10	15	16	17	18	19	20	25
合成率(%)	53.2	82.1	93.7	95.6	94.1	97.2	98.2	99.0	98.2
真空加热后颜色	灰红	较红	红	红	红	红	红	红	红

由表1可知, 通气时间为20分钟时, 合成率达到99%, 通气时间超过15分钟, 合成率高达93%, 因此, 在一般情况下, 通气时间至少需要15分钟。在前10分钟内, 反应速度很快。

(二) NO稳定血红素的实验结果

1. 通气时间对NO——血红素合成率的影响
NO——血红素(DNFH) 合成实验结果列于表2。

表2. 通气时间对DNFH 合成率的影响

通气时间(分钟)	1	3	5	6	7	9	11
合成率(%)	71.5	87.1	94.7	97.1	99.6	98.2	99
沉淀颜色	微红	较红	红	红	红	红	红

由表2可知, 在通气5分钟内, 反应速度很快; 5分钟后, 速度减慢; 7分钟后合成率接近100%。因此, 通气时间以7分钟以上为宜。

在设计的实验中, 真空反应液中不论是血红蛋白, 还是血红素, 两者所含血红素的量和浓度是相等的, 因此, 根据其反应时间可以说明血红素较血红蛋白易和NO结合。血红蛋白和NO反应仅需15分钟, 合成率才达90%以上, 而血红素只需5分钟就达90%以

上。这可能是由于血红蛋白中组氨酸的阻抗[5]。

2. pH值对DNFH 合成率的影响

在反应溶液pH值分别为4.0、5.5、6.5、7.0、9.0、11.0六组真空反应管中, 每组二个真空反应管, 第一管测其合成率, 第二管观察其在真空反应管中(有一定NO压力)24小时后颜色的稳定性。通气反应时间为7分钟。实验结果列于表3。

表3. pH值对DNFH合成率及颜色稳定性的影响

pH	合成率 (%)	颜色稳定性和状态 (24小时后)	
4.0	79.8	微红	下沉
5.5	87.0	较红	—
6.5	94.3	红	—
7.0	97.2	红	—
9.0	98.6	绿	—
11.0	99.8	绿	—

由表3可知,pH值愈大,合成率愈大,但当pH大于9时,DNFH24小时后便由红变绿,很不稳定。当pH=6.5—7.0时,DNFH不仅存放几个月,而且合成率高达90%以上,因此pH为6.5—7.0最好。

3. DNFH的稳定性及保存

光和氧对DNFH的稳定性有很大影响。这和传统亚硝腌制色素一样。在光和空气存在时,4—6小时后便开始分解;在空气存在的暗室中,可存放30—36小时。DNFH的不

稳定性决定了其保存的难度。为了避光避氧,可采用微胶囊技术。这还有待于继续探讨。

(二)亚硝酸钠腌制血红蛋白实验

1. 亚硝酸钠腌制血红蛋白工艺条件确定

亚硝酸钠腌制工艺条件包括:亚硝酸钠用量、抗坏血酸用量、腌制温度、腌制时间。我们选择前三者为实验因素,选择 $L_9(3^4)$ 表进行实验。实验的因素水平列于表4。

表4. 因素水平表

因素水平	亚硝酸钠 (g/kg)	抗坏血酸 (g/kg)	温度 (°C)
1	1	0.6	10
2	2	1.2	30
3	4	2.4	50

实验结果与分析如表5、图1和表6。

表6. 方差分析表

方差来源	偏差平方和S	自由度	平均偏差平方和V	F值	显著性
NaNO ₂	118.74	2	59.37	1.45	
Vc	59.12	2	29.56	0.72	
T	2154.09	2	1077	26.38	显著*
e	81.65	2	40.83		

表5. 6小时腌制血红蛋白发色率结果

	NaNO ₂	Δ ^c	T	E ₅₄₀	E ₆₄₀	发色率(%)
1	1	1	1	0.905	0.635	60.8
2	1	2	2	1.27	0.585	92.6
3	1	3	3	1.27	0.575	94.2
4	2	1	3	1.27	0.641	84.5
5	2	2	1	1.29	0.621	88.6
6	2	3	2	0.76	0.625	51.9
7	3	1	2	1.10	0.615	76.3
8	3	2	3	0.75	0.590	54.2
9	3	3	1	1.25	0.570	93.6
K ₁	247.6	221.6	166.9			
K ₂	225.0	235.4	270.6			
K ₃	224.0	239.6	259.1			
R	23.6	18	103.7			

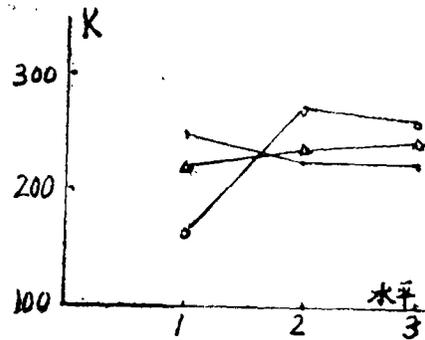


图1.因素水平

由极差和方差分析可知：各影响因素作用的强弱顺序为：温度 >> NaNO₂ > Vc，温度作用显著，腌制温度为30℃。影响不显著的NaNO₂和Vc的用量以降低成本、减少残留、效果较好为目的选取，NaNO₂用量为1g/kg，Vc用量为1.2g/kg。至此，我们得到亚硝酸钠腌制血红蛋白的最佳工艺条件：NaNO₂用量：1g/kg，Vc用量为1.2g/kg，腌制

温度为30℃，腌制时间为6小时。

2. 腌制血红蛋白中残留亚硝酸钠的除去
亚硝酸钠腌制血红蛋白后，其残留量为21.28ppm，已低于国家亚硝酸盐限量标准(30ppm)，(注：腌制血红蛋白以3%的添加到灌肠制品中)，但为了尽可能消除亚硝酸残留，我们采用平板超滤装置去除亚硝酸，超滤膜截留分子量为5万。实验结果列于表7。

表7.超滤次数和亚硝残留量的关系

超滤次数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
亚硝残留量($\mu\text{g}/\text{ml}$)	21.28	8.70	6.49	4.45	3.41	2.78	2.20	1.61	1.40	1.10

由实验结果可知,经过3次超滤,亚硝酸钠的残留量大幅度降低。超滤9次后,亚硝酸钠残留量降低95%,超滤效果明显。

的色泽感官评价

用数理统计Scheffe对比法进行色泽感官评价,结果列于表8和表9。

(四)稳定血色素在灌肠制品中应用

表8、评分结果表

组合	评分	-3	-2	-1	0	1	2	3	总分	μ_{ij}	σ_{ij}
		$A_1 \rightarrow A_2$		2	2	1	4	1			
$A_2 \rightarrow A_1$		1	3	0	5	2	1	7	+0.583		

表9.评分数理统计表

项目	μ_{ij}	α_1	α_2	$ \alpha_1 - \alpha_2 $	S _i	S _{μ}	S _e	t _e	δ^2	$Y_{0.05}$
结果	-0.08	-0.04	0.04	0.08	64	7.08	56.9	22	2.59	0.685

由统计可知, $|\alpha_1 - \alpha_2| < Y_{0.05}$, 故当 $\alpha = 0.05$ 时, 样品肠和对照肠色泽间无显著性差异。

四、结论

1. NO稳定血色素时, NO和血红蛋白反应时间最少为15分钟; NO和血红色素反应的时间最少为5分钟, 最佳pH值为6.5—7.0 稳定血色素在灌肠制品中添加可以代替亚硝酸钠呈色, 且无残留亚硝问题, 但其成本高。

2. 亚硝酸钠腌制血红蛋白的最佳工艺条件为: NaNO_2 用量为1g/kg、Vc用量为1.2g/kg, 腌制温度为30℃, 时间为6小时。

3. 亚硝酸钠腌制的血红蛋白在灌肠制品中的添加量为3%, 具有和亚硝酸钠腌肉灌肠制品相同的色泽。此时, 灌肠制品中亚硝残留量为0.033ppm, 安全可靠且成本低,

适合我国国情。

参考文献:

- [1]、Wismer—Federsen J: Use of haemoglobin in food—a review, Meat Sci, 1988, 24: 31—45
- [2]、Wishnok J.S: Formation of nitrosamines in food and in the digestive system, J.Chem.Educ, 1977, 54: 440
- [3]、Hornsey H.C: The colour of cooked cured pork, Estimation of the nitric oxide-haem pigments, J.Sci.Food. Agric, 1956, 7: 534
- [4]、金万浩: 食品物性学, 中国食品出版社, 1991
- [5]、唐有祺: 生物化学, 北京大学出版社, 1990