

# 香肠制品中降低亚硝酸盐 残留量的措施

■ 熊潮慧 陈一资 (四川农业大学信息与工程技术学院 625014)

**摘 要** 亚硝酸盐残留量过高会导致多种疾病。目前人们的香肠制品消费量逐年增加,但是还没有发现有效的食品添加剂能完全代替亚硝酸盐在香肠制品中的有利作用,所以本文从减少亚硝酸盐的添加量及寻找替代品两个方面论述降低其残留量的措施。

**关键词** 香肠 亚硝酸盐 降低 残留量

**Abstract** The high residue of nitrite will cause many kind of disease, but the effective refill of it have not been found yet, with the rapid development of sausage consumption. Thus to cut down nitrite additive and find out the refill of nitrite in the sausage is discussed in this paper, in order to find out the ways to decrease the residue of nitrite.

**Key words** sausage nitrite decrease residue

亚硝酸钠分子式为  $\text{NaNO}_2$ , 分子量 69.00, 为白色或浅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。世界各国对食品中亚硝酸盐使用量的要求日趋严格, 联合国粮农组织和世界卫生组织分别规定每日允许摄食量为硝酸钾或钠  $\leq 0.5\text{mg/kg}$  体重, 亚硝酸钾或钠  $\leq 0.2\text{mg/kg}$  体重。日本规定肉制品中亚硝酸根不得超过 70ppm。我国对亚硝酸盐的添加量有严格的规定, 原来规定肉制品中的亚硝酸含量  $\leq 30\text{mg/kg}$ , 部分肉制品中最大添加量可达  $0.15\text{g/kg}$ 。但是亚硝酸盐对人体有害, 所以降低亚硝酸盐在香肠制品中的残留量亟待解决。

香肠成品中的亚硝酸根, 主要是在生产过程中添加进去的硝酸盐和亚硝酸盐产生的。降低香肠食品中亚硝酸盐含量的措施就包括了在正常添加范围内降低亚硝酸盐的添加量与寻找有效的替代物这两个方面。

降低生产过程中添加进去的亚硝酸盐的措施

## 一、调整原料腌制溶液的浓度

在考虑商品性及适口性的前提下, 提高原料肉盐分浓度, 盐分浓度越高, 渗透压越大, 则盐分渗入肉中的速度越快。肉脱水干燥越快且制止了有害微生物的繁殖, 达到防腐的目的。

## 二、采用合理的加工及保存方法 (低温高盐法)

低温和高食盐含量 (即 3.5%) 可以减少残留的亚硝酸盐, 从而减少形成亚胺的机会。由于食盐的存在, 离子浓度增高, 可降低 PH 值。此外, 高食盐溶液中蛋白质多易与亚硝酸盐反应, 因此使残留的亚硝酸盐浓度下降。一般成品仓库中控制在 15 左右, 成品低温库在 -8 左右。且成品最好使用真空避光包装。

三、调整原料肉的 pH 值使其远离等电点: 缩短盐制时间而达到防腐目的。

## 四、调整辅料选择与添加比例

辅料中的赋香剂如姜、草豆蔻、白芷、大茴香、胡椒、丁香等均有抑制微生物生长、防止成品变质的作用, 而调味剂中的食盐、甜味剂均有防腐作用。国内有人提出选用姜和大蒜。姜有抗脂肪氧

化作用,大蒜中的化合物能抑制硝酸还原菌的生长[1]。

五、辐射杀菌也能杀死肉品中的有害菌,只要达到合适的辐照量就能使香肠成品达到长期抑菌的效果。用辐照和低浓度的亚硝酸盐(40-50mg/kg)结合使用,肉制品的风味是可以被接受的。研究已证实微波对大部分微生物具有致死效应[2]。又有研究表明在低温、无酸的肉类制品中,4.5Mrad的辐射剂量能破坏抗辐射性强的肉毒梭菌菌株。

### 亚硝酸盐的替代物

目前的研究大多认为可利用的亚硝酸盐替代物有两类:一类是替代亚硝酸盐的添加剂,据SWEET(1991)报道:这种物质是由发色剂、抗氧化剂、多价螯合剂和抑菌剂混合组成。其中发色剂有红曲色素、合成色素赤鲜红等;抗氧化剂有磷酸盐、维生素、茶多酚等;多价螯合剂有多聚磷酸盐、次磷酸盐类;抑菌剂包括利用对羟基苯甲酸和山梨酸及其盐类物质、乳酸及其盐、鞣酸、没食子酸、延胡索酸脂类、乙二胺四乙酸(EDTA)等物质[3];另一类是在常规亚硝酸盐的浓度下使用一些添加物降低产品本身含硝量来阻断亚硝胺的形成。目前国外大多在研究利用微生物的发酵或加入一些天然物质如茶来降低亚硝酸钠的残留量。

#### 一、化学法

##### 1、红曲色素

红曲色素是一种天然色素,是红曲霉的次级代谢产物。红曲色素具有对pH稳定、耐光热、不易被氧化还原、对蛋白质着色性好的特点。红曲色素不但具有保健作用,而且对脂肪代谢产生积极影响。香肠制品脂肪含量高,红曲色素加入具有积极意义。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[4]。

##### 2、维生素类

##### Vc(抗坏血酸)及其衍生物

Vc是一种水溶性维生素,它有几方面的作用[3]:能促使亚硝酸盐还原成一氧化氮,并创造厌氧条件,加速MbNO和HbNO的形成,完成肉

品发色作用;能阻碍亚硝基与仲胺的结合,防止亚硝胺的产生,故有一定的解毒作用;能防止NO再被氧化成NO<sub>2</sub>,故有一定的抗氧化作用;若与其他添加剂混配使用,能防止肌肉鲜红色褐变,故有护色作用。由于上述原因,目前世界各国生产腌腊肉食品时,都非常重视Vc的作用,其用量一般为0.47-0.52g/kg,Vc钠的用量一般为1g/kg。

据国外资料报道,Vc及其钠盐不仅在加工中可以防止亚硝化作用,而且在人体内也可阻断亚硝胺的生成。Mirrish等(1972)研究发现Vc能与亚硝酸盐作用可以减少或阻止亚硝胺的生成,另外还发现Vc有稳定肌肉色泽的特性(其最佳添加量为原料肉的0.01%-0.05%)。Vc衍生物有抗坏血酸十四醛缩醛、抗坏血酸十六醛缩醛和抗坏血酸十八醛缩醛等,以及这些化合物的钠盐,以L-抗坏血酸衍生物可以任何方式用于亚硝酸盐腌制的肉制品中,从而降低或消除油炸温度下亚硝胺化合物的形成,添加量一般为500-1000ppm。

##### 维生素E(生育酚)

研究表明,V<sub>E</sub>在阻止咸肉中产生亚硝胺方面有一定效果,但VE是油溶性的,而生成亚硝胺的前驱物质却是水溶性的,如果将V<sub>E</sub>与食盐直接混合时,会在食盐表面凝固,无法发挥作用。如将其涂覆在盐粒表面,由于食盐的表面积很大,提高了效力,这种食盐已制成商品,其商品名为CureTro。

在这些替代品中,Vc和V<sub>E</sub>是十分重要的。使用550mg/kgVc和550mg/kgV<sub>E</sub>的混剂对抑制亚硝胺的生成非常有效。在这种情况下亚硝酸盐的添加量可以减少至120mg/kg。单一物质的动物毒性实验已做过,但混合试剂没有被证实是安全无害的,还需要进一步做毒性实验和致突变实验。

##### 烟酰胺(尼克酰胺)

烟酰胺与Vc配合使用,有使肉发色和防止褪色的作用,其用量为0.03%-0.05%[6]。

##### 3、葡萄糖

在肉品腌制时,加入葡萄糖后经细菌作用,能使肌肉中的天然(或加入的)亚硝酸盐迅速转换成NO与Mb和Hb结合,而生成MbNO和HbNO,可以促进亚硝酸盐的分解,增强颜色的稳定性。葡萄糖有很好的发色作用,但食用时产品经蒸煮颜色又变暗。

##### 4、GDL(葡萄糖酸-δ-内酯)

GDL是一种可靠的新型食品添加剂,小鼠口服

剂量 1600ppm 体重未引起动物半数死亡,按急性毒性分级 (LD50) 属相对无毒。加入 GDL 可以使火腿肠 pH 值降低,  $H^+$  浓度增高,而  $H^+$  能与  $NO_2^-$  反应,消耗  $NO_2^-$ ,降低了亚硝酸钠的残留量,从而降低了生成亚硝胺的机会[35]。

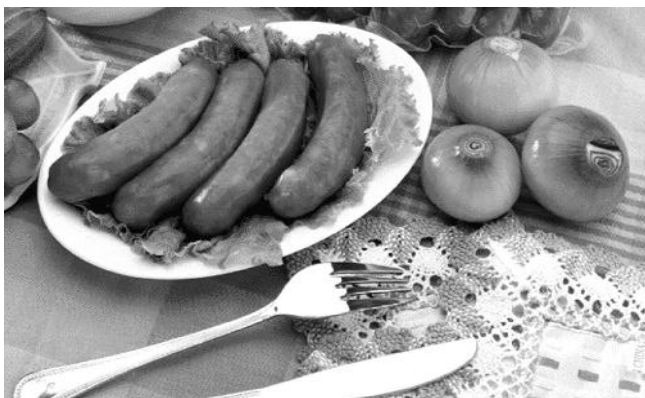
#### 5、磷酸盐类

包括磷酸三钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等,它有提高持水性(能与多种离子结合,并能调节 pH 值)、增加粘结性及护色作用。如能与 Vc 联用效果更佳。次磷酸及其盐的添加量一般为 500-3000mg/kg [3]。

#### 6、绿茶与茶多酚 (TP)

绿茶是一种有效的  $NO_2^-$  的消除剂,据吴永宁[8]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-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。张镜源等[9]在 pH3.37 模拟胃液条件下,用绿茶与  $NaNO_2$  反应,结果表明绿茶对  $NaNO_2$  的消除率随茶相对剂量增加呈指数曲线上升。

TP 是一类富含于茶叶中的以儿茶素为主体的多酚类化合物,除儿茶素以外,有黄烷醇类、黄烷酮类、酚酸类和花色苷及其苷元[10]。TP 对热和酸都很稳定,在 pH2-7 范围内,经 100℃ 加热 0.5h 以上,保存率仍接近 100%。由于其熔点高,挥发性小,在食品加工中不易损失,除了碱性食品外,在其它食品中应用安全有效。食品添加剂手册也有报道,TP 对食品中的色素具有保护作用,既可起到天然色素的作用,又可防止食品褪色,还可抑制亚硝酸盐的形成和积累。TP 还可抑制病菌,是变形链球菌的抑制剂,还具有抗菌、抗病毒活性,具有明显的杀菌能力[11]。TP 降低  $NaNO_2$  残留量的原因可能是它和稀硝酸发生硝化反应,生成邻或对硝基化合物。当  $NaNO_2$  分解可以生成硝酸,在一定的范围内,又与体系中加入的 TP 发生反应,从而消耗  $NaNO_2$ ,使其残留量降低。从分子上说,即 TP 具有多个酚羟基,酚羟基中的氧原子为  $sp_2$  杂化状态,可



与苯环形成  $P-\pi$  共轭体系,电子云密度向苯环转移,氢氧之间的电子云密度比醇中的低,即氢氧之间的结合减弱,使  $H^+$  解离并消耗亚硝酸 ( $HNO_2 + H^+ \rightarrow NO + H_2O$ ),从而降低而  $NaNO_2$  含量。在肉制品生产中添加 TP 可降低亚硝酸盐用量而发色能力不变。在亚硝酸盐使用量正常情况下,添加 TP 可长时间保持肉制品鲜红色泽。TP 还能有效抑制烟熏肉中亚硝胺的生成,当添加量为 0.008%-0.15% 时,能减少亚硝胺生成量的 95%。

#### 7、一氧化氮 (NO)

李冬梅[12]报道向腌肉中直接加入 NO 溶液,能使产品生成稳定的色泽,最新研究 NO 还有抑菌作用。如在制品中再加入 Vc 可以显著地改善发色,并能强烈地降低成品中亚硝酸根的含量。研究表明,用 NO 饱和的 0.1% 及 0.05%Vc 溶液处理过的肉制品中亚硝酸根残存量最少,色泽最好。

#### 8、山梨酸盐

山梨酸盐联用其它添加剂控制肉毒杆菌也同样有效。山梨酸钾被公认为是最安全的食品添加剂,对其研究也最为广泛,在肉中添加 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 (40-80mg/kg),山梨酸浓度至少为 0.2% (山梨酸钾则为 0.26%) 时,其抗肉毒杆菌有特效。与 GDL 等混合使用,也具有同样的效果。在配方中添加山梨酸(Nogate 等, 1976)、山梨糖醇、鞣酸、没食子酸(Barale, 1981 与 Stich 等, 1982),可以减少亚硝酸盐的添加量[3]。

#### 9、氨基酸与肽

有研究表明氨基酸和肽能对 Mb 发色,发色效果随氨基酸与肽的种类和 pH 值的不同而异。使用一种 0.3% 的氨基酸和肽的混合物,并同时使用 10mg/kg 的亚硝酸钠,其发色效果可高于 10mg/kg 的亚硝酸钠样品。唐爱明[13]报道,为了降低亚硝酸根的残留,减少形成亚硝胺的可能性,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。如 0.5%-1% 的

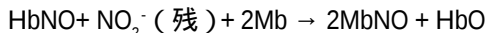
赖氨酸和精氨酸等混合物,并同时使用10mg/kg亚硝酸钠可使灌肠制品的色调相当好。另有试验表明30mg/kg的亚硝酸钠,0.05%的单辛酸甘油酯、0.2%的甘氨酸与0.1%的醋酸钠即可获得良好的感观指标与防腐效果。

#### 10、麦芽酚—有机铁盐系统

麦芽酚广泛地存在于自然界中,树叶、树皮、小麦、大麦中都含有。乙基麦芽酚是麦芽酚的同系物。它们都是安全可靠的食品添加剂,具有甜的、蜜饯样的水果香气和焦糖香味。在酸性条件下,增香效果较好,随着pH值的增加,香味逐渐减弱。麦芽酚和氨基酸反应后,能增加肉品的香味。最近发现在肉品加工中,不用亚硝酸盐,而是在某个工序中加入麦芽酚,配合使用铁盐,会呈现与使用亚硝酸盐相同的色泽,麦芽酚最重要的化学性质就是遇铁离子变紫红色。配合使用的铁盐可以是葡萄糖酸铁、柠檬酸铁等有机铁盐,既达到发色的目的又增加了微量元素的含量。麦芽酚的用量为0.7%(占肉量),这样可以达到令人满意的着色。制成品贮存一段时间后,颜色和口感可以被接受。但这一腌制系统还需进行成品微生物学实验。

#### 11、HbNO(亚硝基鸡红蛋白)与MbNO(亚硝基鸡动蛋白)

马美湖等[14]报道采用制取HbNO再添加到香肠等肉制品中的方法,能有效地降低肉制品中亚硝酸钠的残留量,发色效果良好,安全无毒,是降低肉制品中 $\text{NO}_2^-$ 的残留量,实现低硝或无硝的有效途径。 $\text{NO}_2^-$ 与Hb形成HbNO后,加入肉制品中,HbNO中的亚硝基(-NO)立即被Mb吸引而形成更稳定的MbNO,从而使肉制品呈现鲜艳明亮的玫瑰红色,而残留的 $\text{NO}_2^-$ 仅有0.0194g/kg。随后马美湖将制成的HbNO粉代替 $\text{NaNO}_2$ 或 $\text{NaNO}_3$ 应用于香肠等肉制品中,呈色效果良好,产品色泽鲜亮持久,风味独特, $\text{NO}_2^-$ 残留量仅为1.75mg/kg。



利用猪血提取的Mb和亚硝酸盐作用生成的亚硝基血红蛋白(MbNO),以每kg原料肉添加100g的MbNO的用量作为发色剂,经检测成品亚硝酸盐残留量只有1.75mg/kg,实现了低硝化。在腌制时加入0.1%-0.5%的L-抗坏血酸或异抗坏血酸及钠盐与0.1%的尼克酰胺也可增加肉色,且持色良久,经检测成品亚硝酸盐的残留量仅为原来的0.01%-0.08%。

#### 12、竹叶抗氧化物(AOB)

AOB是从以淡竹为代表的刚竹属的干青叶中提取的酚类物质,包括黄酮类化合物、香豆素类内酯和酚酸等,是一组具有协同增效作用的混合物。楼鼎鼎等[15]探索了AOB(总黄酮含量32.3%)在中式香肠与西式灌肠中的应用效果。结果表明,添加0.01%-0.02%的AOB能显著增强中式香肠的抗氧化性能,且对中式香肠的色泽、风味和口感均无不良影响,添加了0.02%AOB的样品亚硝酸残留量为2.34mg/kg,而未使用AOB的样品亚硝酸残留量为4.81mg/kg;在西式灌肠中添加0.01%的AOB(以总黄酮计),同时亚硝酸盐和异Vc钠减半使用,较好地保持了原有的色泽,亚硝酸盐残留量仅为16.63mg/kg,而未使用AOB的样品亚硝酸盐残留量为20.11mg/kg。且结果显示灌肠的抗氧化性能、质地、风味及脂肪抗氧化性都得到改善。

#### 二、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来降低肉制品中亚硝酸盐含量。在微生物肉制品的发酵中,随着值的pH降低,促进了亚硝酸盐分解为NO(还原作用的最适pH值为5.5左右),NO与肌红蛋白结合,形成稳定的亚硝基肌红蛋白,使产品呈亮红色,从而降低了亚硝酸盐残留量。乳酸菌代谢过程中多产生亚硝酸还原酶,在乳酸发酵时能够分解亚硝酸盐,亚硝酸盐残留量随着pH值的降低而减少,王立梅等[16]实验表明,一般发酵香肠中亚硝酸盐的残留量 $1 \times 10^{-5}$ mg/kg左右。

##### 1、乳酸链球菌发酵

乳酸链球菌肽(Nisin)作为抗菌剂是它在食品中对于梭菌和芽孢杆菌的有效作用[17]。实践证实,Nisin可有效地防止肉毒梭菌A、B型孢子发芽。Rayman等人用Nisin替代亚硝酸盐,结果表明75mg/kg的Nisin就可抑制PA3679孢子的萌发,防腐效果优于150mg/kg的亚硝酸钠。

研究表明[18],在不影响肉制品色泽和防腐效果的情况下,加入一定量的乳酸链球菌素(Nisin),可使亚硝酸盐的含量由原来的150mg/kg降到40mg/kg,又能有效地延长香肠的货架期。若添加0.2g/kg Nisin,亚硝酸盐的添加量减少到0.04g/kg,香肠中的菌落总数降低到3200个/g,抑菌效果明显。在西式火腿切片中添加0.042g/kg Nisin和21g/kg乳酸钠,再加亚硝酸盐0.008g/kg,4下贮存,货架期则延长到

70d, 比对照组提高5倍。较好地解决了西式火腿切片货架期短的问题。

## 2、乳酸菌发酵

乳酸菌微生物用于肉制品加工中 主要有三方面的作用[19]: 改善肉制品的色泽和风味。加入乳酸菌, 与不加乳酸菌的肉制品进行比较 颜色鲜艳度更加好, 红色色素更加稳定。乳酸菌不仅具有一般微生物所产生的有关酶系, 而且还可产生一些特殊的酶系, 如分解脂肪酸的酶系、分解亚硝胺的酶系、控制内毒素的酶系等。在接种乳酸菌发酵肉制品试验中发现 接种发酵能显著地降低亚硝酸盐。

张庆芳等[20]对乳酸菌降解亚硝酸盐机理进行了研究。从多种乳酸菌降解率中分析出乳酸菌对亚硝酸盐的降解分为酶降解和酸降解两个阶段。发酵的前期(培养物的 $\text{PH}>4.5$ 时)以酶降解为主, 杆菌与球菌降解亚硝酸盐并无差别。杨洁彬等[21]认为乳酸菌经亚硝酸盐的诱导, 能产生亚硝酸盐还原酶, 对亚硝酸盐进行了酶降解; 发酵后期乳酸菌产酸, 使培养液 $\text{PH}<4.0$ 后, 亚硝酸盐降解主要以酸降解为主。此时乳酸杆菌降解亚硝酸盐能力大于乳酸球菌。

王立梅等[22]把乳酸菌接种到原料肉中使肉发色, 抑制其他菌类生成, 降低亚硝酸盐的残留量, 经实验硝的添加量仅为原来的0.01%-0.006%。利用乳酸菌加入香肠中, 发酵7d后, 香肠的亚硝酸盐含量明显降低。其中对照组的亚硝酸盐与实验组比较差异极显著, 实验组仅为 $2.67 \mu\text{g/g}$ , 而对照组为 $35.75 \mu\text{g/g}$ 。于立梅[23]的实验同样显示了火腿加工中添加乳酸菌能迅速降低pH值及亚硝酸盐残留量的结果。实验后的亚硝酸盐含量小于 $10\text{mg/kg}$ , 与对照组亚硝酸盐含量差异极显著。

张华[16]采用嗜酸乳杆菌(La)植物乳杆菌(Lp)及它们的组合菌加入香肠, 结果表明, 试验组的亚硝酸盐含量均小于 $5 \times 10^{-5}\text{mg/kg}$ , 且比对照组低。试验组亚硝酸盐残留显著下降, 提高了产品质量和安全性。

王永霞[24]通过乳酸菌和葡萄球菌在模拟肉汤混合培养相互关系的研究, 确定出混合发酵剂P20+S15。对S15进行了急性毒性试验, 证明属无毒型。添加发酵剂的各组质地指标之间没有显著差异; 色泽差异显著, 其中P20+S15组红度值显著高于其他各组。结合感官评价, 认为可作为发酵剂用

于发酵香肠的生产。结果表明, 发酵第三天, 添加发酵剂各组颜色基本形成。这与Uren(1997)报道一致, 发酵剂可以促进发色, 尤其P20+S15组因含有较高的具有硝酸盐还原酶活性的葡萄球菌, 形成的红色更为鲜艳稳定。

## 3、其它菌发酵

微球菌和凝固酶阴性葡萄球菌中的许多菌株能还原亚硝酸盐。在需氧条件下, 葡萄球菌生长得快而多, 将硝酸盐还原成亚硝酸盐, 亚硝酸盐一般再由凝固酶阴性菌还原。许多霉菌能把硝酸盐还原成亚硝酸盐, 促进肠表面颜色的生成。马晓燕[25]从发酵牛肉加工过程中的不同阶段分离到的8株优势菌, 木糖葡萄球菌的硝酸盐还原能力最强。

崔建超[26]筛选到四株产生细菌素活力较高的菌株, 结果表明四株菌株所产的细菌素对大部分乳酸菌都有不同程度的抑制作用, 嗜酸乳杆菌Ind-1以及戊糖片球菌产生的细菌素对食品腐败菌和致病菌(如大肠杆菌和金黄色葡萄球菌)有较好的抑制效果, 抑菌谱较宽。

## 4、酶法处理

酶法处理的进一步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。理论上讲, 产生的结果同微生物发酵是一样的。然而以前的研究一般都未成功, 因为这些酶大多数是胞内酶, 很难从破碎的细胞内出来变成活性制剂。这些胞内酶一般是在大颗粒结合系统的部分, 但在食盐、低水分、腌制剂的肉环境中作用极差。且不表现出其他的有益特性, 如抗病菌和产生辅加的风味、香气成分等。

## 结语与展望

随着生物技术的发展, 微生物的发酵以及加入天然物质降低亚硝酸盐的残留量会凸显出其优越的地位。通过对原始菌种的化学诱变(主要是亚硝酸盐的诱导)、辐射诱变和转基因技术, 培育耐亚硝酸盐能力强的优异菌种是寻找亚硝酸盐的替代物的主要途径。对转基因技术而言, 主要是对亚硝酸还原酶编码基因进行改造, 使其在细菌中的表达强度增大, 从而增加亚硝酸还原酶的活性。在发酵肠中, 尽量选择属间的乳酸菌作为复合发酵剂, 这样菌群之间的拮抗作用才会降低, 达到产生亚硝酸盐还原酶的目的[27]。

肉