

# 西德肉制品中亚硝酸盐的使用状况

西德肉类研究中心L, Leistner 著 东北农学院 孟岳成译 骆承庠校

## 一、前言

直到本世纪初,肉制品的腌制,除了使用食盐(氯化钠)外,还使用硝石(硝酸钾)。研究表明,硝酸盐必须在细菌的作用下还原成亚硝酸盐才能在腌肉中起作用。这

的食品中某些物质)。对所有辐射分解产物在缺少完整鉴别方法的情况下,要设计一种从各种食品中提取所有可能存在的有毒化合物的方法是困难的。在化学上,辐照期间可能产生改变无生物活性的大分子物质,直到分解为小分子物质。同样,有毒的小分子物质也可变成一定的大分子物质,才被释放到体内消化分解。在提取物中易检测的有活性的诱变剂在正常消化条件下可能是极不稳定的。因此,食品提取物的诱变性对完好的机体来说,几乎没有什么实际影响。相反,消化会激活其它无毒物质。

这些考虑导致经辐照和未辐照食品的体外消化对比试验独特方法的产生。实验程序本质上是通过使用恰当的酶,模拟基本的哺乳动物的胃肠道消化。用超滤法除去酶和未消化的材料,在调节渗透压以后,产生一种无菌的适合消化的物质,混合进原核生物细胞和真核生物细胞试验系统中。由于体外消化法在它的主要性质方面类似于正常哺乳动物的体内消化,任何被动物吸收的致突变活性物质会以一种相似的方式起作用,因而试验的结果会更有意义,但这一点也可能引起争论。显然,某些过程,例如肠粘膜和肠内微生物的酶在上述消化程序中不可能复制。

后来,为了证明致突变物质的存在,筛选分析了大量的辐射食品。关于估价因消费辐照食品对人类健康危害的问题,作为一种可能致突变和致癌的指示剂,现今用作致诱

就启发人们试图用亚硝酸盐直接替代硝酸盐加快腌制过程。然而开始时,肉类加工商是将亚硝酸盐与硝酸盐,甚至与食盐一起混合使用,在发生了几次悲剧性事故以后,德国政府规定亚硝酸盐只能以亚硝腌制盐(Nit-

变试验的组成部分。在致突变性(如通过短期试验检测)和遗传毒性、致癌活性(在动物生命周期的生物鉴定中观察到)之间建立紧密联系的基础上,以及在对几乎各类型食品的大量致突变试验都是阴性结果的基础上,国际权威组织JECFL(国际食品联合专家委员会)下了结论:总平均剂量10KGY(100万拉德)处理的情况下,不需要作辐照食品的毒性试验。

## 四、危险性评价

多年来的试验表明,根据在好几种动物身上长期研究,并与适当的遗传毒性试验相结合,结果提供了一个推论到人的良好基础。在特殊的实验中,给观察到毒理学危害程度精确地下结论是需要的,但更重要的是考虑假设在这种情况下,对辐照食品中设想的有毒物质影响人体健康的可能性估价。随这种危害性评价而来的是,制定适当的危险管理措施并变成正规的官方机构的一项任务。在这些管理措施中,必须权衡可证明的对公共健康有益的办法与理论上可能的对健康的危害。尽管对大量自愿受试者延长试验时间,但与人的流行病学研究相联系是困难的。按照建议的特殊食品安全性评价方法,对辐照食品进行适当的危险管理研究,对人们来说可能是十分重要的。

编译自《食品工艺学》(美)1989年7月第81—83页“辐射保藏食品卫生学评价的新进展”

rite Curing Salt) 的形式在肉品加工中使用。这样做的巧妙之处就是当亚硝酸盐的用量超量时, 肉制品的味道就会变得很咸。

## 二、亚硝酸盐的使用法规

自从1930年以来, 在德国使用亚硝腌制盐是强制执行的。这种盐含有0.5~0.6%亚硝酸钠和99.5~99.4%的氯化钠。根据不同肉制品惯用的添加量, 这种腌制盐的使用导致亚硝酸盐的加入量在50~150ppm(表1)。亚硝酸盐的添加对肉制品本身是有益处的, 因为亚硝酸盐可以赋予腌肉特有的颜色及典型的腌肉风味。此外, 亚硝酸盐还是一种抗氧化剂, 并有抑菌作用。然而, 亚硝酸盐无疑也是一种有毒物质, 它可以在肉制品中及人体内形成具有致癌作用的亚硝胺。

鉴于全球范围对亚硝酸盐及其产物亚硝胺有害作用的讨论, 设在Kulmbach的西德联邦肉类研究中心于1970年开始, 对亚硝酸盐在肉制品中引起食物中毒以及腐败微生物的作用进行了广泛的研究, 意在降低亚硝酸盐的用量。根据试验, 亚硝酸盐对腌肉制品的添加量可减少20%(Leisfner, 1979, 1981), 这一结论产生了西德新的亚硝酸盐法规。由于新法规的建立, 自从1981年以来, 所有肉类加工者所使用的亚硝腌制盐仅含有0.4~0.5%的亚硝酸钠。因此, 现在肉制品中亚硝酸盐的添加范围变为40~125ppm(表1)伴随着西德新亚硝酸盐法规的产生, 对肉制品中亚硝酸盐和硝酸盐的残留量也进行了调整, 残留量在此之前没有作出规定(见表2)这一新法规未曾引起主要的技术问题或微生物方面的问题(Wireh, 1982, 1983; Leistner Hechelmann and Lucke, 1982), 但却降低了西德肉制品中亚硝酸盐的残留量(表3)。

## 三、肉的腌制

在西德大约有95%的肉制品是用亚硝腌制盐或硝酸盐与食盐一起来腌制的, 其余5%仅用食盐(氯化钠)来腌制, 后者所制得的产品又称为“白色制品”(WeiBe Ware),

它包括一些特制的伯乐纳型香肠(Bologna type Sausage)、肝香肠和腌猪肉(Brawn)。由于用亚硝酸盐(或硝酸盐)腌制加工的香肠和火腿在德国很受欢迎, 故西德每人日平均亚硝酸盐摄入量有45%来自肉制品(表4)。

对于腌肉制品, 仅仅加入50ppm的亚硝酸盐即可获得理想的色泽和风味, 而对于经热处理的制品(象伯乐纳型香肠、肝香肠、血肠熟火腿等), 颜色和风味的产生可以通过加入乳酸、柠檬酸、 $\delta$ -葡萄糖内酯, 尤其通过加入抗坏血酸或抗坏血酸钠来加强(Wirth, 1983)。但是, 对于某些腌肉制品的保藏来说, 加入较高量的亚硝酸盐或者其它障碍因子(Hurdles)是必需的, 这对于考虑到有沙门氏菌(Salmonella)生长的发酵肠和某些需考虑肉毒梭菌(Clostridium botulinum)的罐头肉制品来说确是如此。对于安全性依赖于加入亚硝酸盐、热处理及贮藏温度的肉制品的要求已由LincRe和Leisfner(1979)作了论述, 并总结于表5。

## 四、亚硝酸盐与沙门氏菌(Salmonellae)

在发酵肠中, 一系列的障碍因子抑制了产毒微生物和腐败微生物的生长(表5), 使其成为一种安全的稳定食品。在成熟过程初期, 当氧化还原电势Eh(Redox Potential), pH和水分活性(A<sub>w</sub>)仍然很高之时, 而且竞争的菌群(尤其是乳酸菌)还没有充分生长之际, 有害菌, 尤其是Salmonella SSP, 是由加入的硝酸盐来抑制的。当亚硝酸盐被耗尽后, 就由其它障碍因子来接替。对于发酵肠而言, 至少需加入125ppm的亚硝酸盐, 否则沙门氏菌, 可能在成熟的初期繁殖(假如温度为20℃以上), 例如, 1981年在澳大利亚一家设备优良的肉类加工厂, 由于对色拉米肠仅采用31ppm的亚硝酸盐和186ppm的硝酸盐, 并且在相对较高的温度下加工, 结果发生了几百起沙门氏菌病例, 大量的色拉米肠被迫收回, 该公司因此蒙受极大的经济

损失。硝酸盐加入到发酵肠中也许会促使沙门氏菌在这些制品中的生长,这一点已由 Hechtlmann, Bem和Leistner (1974)作出了证实并引证于表7。因此用亚硝酸盐腌制的发酵肠,在成熟的初期必须在相对低温的条件下进行,直到列于表6中的其它障碍因子得以充分发展时为止。

### 五、亚硝酸盐与肉毒杆菌

在西德,每年平均大约有55起肉毒中毒事件,致死率为5%(Lucke, 1983),其中约有75%的病例是由肉制品引起的。生火腿是主要原因,然而由肉品店或家庭自制的未经高温杀菌的肉罐头也是很重要的肉毒发生源(表8)。肉中肉毒杆菌的抑制取决于产品的类型(表9)。对于伯乐纳型香肠,亚硝酸盐对肉毒杆菌具有明显的抑制作用,而在肝香肠中抑制作用低,在血肠中检查不到;对于发酵肠来说,肉毒杆菌的抑制并不需要亚硝酸盐(或硝酸盐)(Lucke等, 1981, 1983)。在肝香肠和血肠中失去抑制作用的原因是这类肉制品中含有较高的铁离子。另一方面对于伯乐纳型香肠,当其受到100℃以上的热处理并在15℃下保存时,亚硝酸盐对肉毒杆菌的抑制作用就十分明显,这一点已由Hecheelmma等作了证实,并引证于表10。然而,一般说来亚硝酸盐对肉毒杆菌的抑制作用不应过分强调,因为另外一些因子,如加工温度、贮藏温度、Aw及pH值等都对这类在肉中生长的病原微生物的抑制有更重要的作用。

### 六、障碍技术(Hurdle Technology)

西德新的亚硝酸盐法规已证明是成功的,因为消费者摄入的亚硝酸盐降低了,而肉制品的质量和品种并未受到损害。目前还没有对肉制品进一步降低亚硝酸盐使用量的打算,假如这将成为一个目标的话,那么它可通过障碍技术来实现(Leistner 1984, 1985)。

众所周知,当肉制品的Aw被降低到0.95

以下时,亚硝酸盐就不再起防腐剂的作用,而仅仅起着发色与产生风味的作用,因此,加入50ppm的亚硝酸盐就足够了(Leistner, Wirth and Vukovic, 1979; Leistner, Vukovic Dresel, 1980),这类肉制品被称之为AW-SSP(水分活性—货架稳定产品)。然而,依据货架稳定最重要的障碍因子,货架稳定食品(SSP)还可以区分为pH-SSP和F-SSP(F指热杀菌时的杀菌值,译者注)。一般说来,货架稳定食品只需温和的热处理,就能充分地使所有的非芽胞菌失活。另外,还需以密闭的容器保存以避免污染。温和的热处理可以改善制品的感官品质和营养价值,还可节省能源。在货架稳定食品中存活的杆菌和梭菌的生长,可以通过充分降低Aw, pH和Eh来控制,SSP可以在没有冷藏的条件下贮藏。

货架稳定食品中主要依靠降低水分活性的产品称之为Aw-SSP,水分活性低于0.95,经中心温度达到70~80℃的热处理后可充分抑制芽胞杆菌,包括肉毒杆菌(*C. botulinum*)。传统的Aw-SSP有意大利的Martadella和德国的Bruhdauerwurst,这两种制品具有无一例外的安全性纪录,并且在没有冷藏的条件下能贮存数月之久。有关意大利的Martadella的工艺已由Wirth和Leistner(1982)作了描述,并概括于表11。

货架稳定食品中主要依赖于相对低的pH的产品称为pH-SSP。经中心温度65~80℃的热处理,pH值降低到5.4以下。传统的制品有Brawn(一种腌猪肉)和GelderseRooskworst(一种荷兰肉制品),后者在一种密封的复合包装袋里经热处理后可在室温下保存数天。

最近发展起来的一种产品称之为“灭菌香肠”(autoclaved sausage),这种香肠经过高压灭菌,使杀菌值F达到0.1~0.4(表12)。在西德这类产品在无冷藏的条件下大量销售。由于“灭菌香肠”的稳定性主要

依赖于对细菌芽胞的热致死损坏,也就是说依靠外加的障碍因子,这类产品称为 F-SSP (热杀菌—货架稳定食品)。Hechelman 和 Leistner (1984) 对这类产品的稳定性作了深入的研究,并提出了作为安全食品的以下条件: ① 高热处理的产品芽胞数要少。② F 值高于 0.4。③  $A_w$  低于 0.97 (对于伯乐纳型香肠而言,因为亚硝酸盐对其稳定性有作用) 或者低于 0.96 (对于肝香肠和血肠而言,因为在这类制品中,亚硝酸盐不能发挥其抑菌作用) ④ pH 值低于 6.5。⑤ Eh 要低,因为对于那些耐低水分活性的杆菌,即使在较高的  $A_w$  下,也可通过低的 Eh 来加以抑制。因此 F-SSP 的稳定性是基于这样一个“魔方”(Magic Square), 即由 F 值、 $A_w$ 、pH 和 Eh 所共同组成的一个敏感的联合体。依据“魔方”运用障碍技术来开发新一代的肉制品是切实可行的,它们即使在亚硝酸盐的使

用量最低时,也能在没有冷藏的条件下保持安全和稳定,尽管是温和的热处理,产品也能保持优良的感官品质和营养性,对于这类制品所需的各障碍因子的量的方面需要以障碍技术为依据,通过对特殊制品的实验工作才能精确地计算出来。

### 七、结 论

在肉制品中想完全废除亚硝酸盐的使用是不公平的,也是我们所不提倡的,但是亚硝酸盐的加入量应是在满足需要的前提下加得越少越好。在西德,新的亚硝酸盐法规已普遍为人们所接受,因为它不仅降低了消费者摄入的亚硝酸盐和硝酸盐的量,而且对肉制品的质量和品种也没带来影响。到目前为止,还没有试图进一步降低亚硝酸盐的使用量,但是,假如这将成为我们的一个目标的话,那就可以通过障碍技术来获得成功。

表1 亚硝酸盐在西德肉制品中的用量

产品	1930年到1980年 <sup>1</sup>	1981年以来 <sup>2</sup>
发酵肠	150 ppm	125 ppm
伯乐纳型香肠	100 ppm	80 ppm
肝香肠和血肠	90 ppm	75 ppm
肉罐头	50—115ppm	40 95ppm

注: 1. 使用含 0.5~0.6% 亚硝酸钠的腌制盐

2. 使用含 0.4~0.5% 亚硝酸钠的腌制盐

表2 西德的亚硝酸盐法规

期 间	用 量	残 留 量
1930~1980	含 0.5~0.6% 亚硝酸钠的腌制盐	无规定
1981年以来	含 0.4~0.5% 亚硝酸钠的腌制盐 (降低了 20%)	亚硝酸盐+硝酸盐 以 $\text{NaNO}_2$ 来表示, 一般: 肉制品中 < 100ppm 生火腿中 < 150ppm

**表3 1981年以来在西德肉制品中发现的亚硝酸盐和硝酸盐的残留量**

产品种类	NaNO <sub>2</sub> (ppm)	KNO <sub>3</sub> (ppm)
伯乐钠型香肠	30(5~40)	30(20~50)
肝香肠	15(5~20)	40(30~55)
血肠	15(10~30)	40(30~55)
Brawn香肠	15(5~25)	30(20~40)
发酵肠	10(5~30)	20(10~40)
熟火腿	20(5~25)	30(20~40)
生火腿, (小)	15(10~30)	40(30~60)
生火腿, (大)	20(15~30)	200(50~300)*

\* 允许用硝酸盐腌制

**表4 西德每天人均摄入的亚硝酸盐量 (Lucke, 1982)**

食 物	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg	%
肉制品	0.77	44.8
谷物类	0.67	39.0
肉	0.15	8.7
蔬菜类	0.13	7.5
水果	0.00	0.0
乳及乳制品	0.00	0.0
饮水	0.00	0.0
总计	1.72	100.0

**表5 安全肉制品所需的亚硝酸盐加入量、热处理及贮藏温度**

产品种类	亚硝酸盐加入量	热处理	贮藏温度
全保藏肉罐头	(40ppm)*	Fc4.0~5.5	不需冷藏
<sup>3</sup> / <sub>4</sub> 保藏肉罐头	75~80ppm	Fc0.6~0.8	10℃
半保藏肉罐头	95ppm	中心温度68℃、15分钟	5℃
热处理香肠	75~80ppm	中心温度70~80℃	5℃
发酵	125ppm	通常不用	不需冷藏

\* 亚硝酸盐的加入对其稳定性无必要

**表6 确保发酵肠安全与稳定的障碍因子顺序**

亚硝酸盐→氧化还原电势 (Eh)→竞争菌群→pH→水分活性 (Aw) 抑制: 沙门氏菌、肉毒梭菌、金黄色葡萄球菌及腐败微生物
---

**表7 亚硝酸盐和硝酸盐在发酵肠 (Cervelatwurst) 中的作用(添加2.8%的NaCl并接种Salmonella SSP) (\*为每克中沙门氏菌数)**

成熟天数	接种量: 1000个沙门氏菌/每克样				
	146ppm 亚硝酸盐	73ppm 亚硝酸盐	600ppm 硝酸盐	214ppm 硝酸盐	73ppm亚硝酸盐 +50ppm硝酸盐
0	10 <sup>3*</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>
3	10 <sup>3</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>
6	10 <sup>3</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>
10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>
15	10 <sup>2</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>
20	0	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>

**表8 西德因肉制品发生肉毒事件的主要原因**

具有危险性的产品	有关的因素
1. 生火腿 (尤指带骨火腿) 大多为家庭自制	高pH肉 (DFD肉)、腌制温度高、腌制时间短
2. 杀菌不完全的罐头肉制品 (尤其是香肠和肝肠) 来自于个体肉品加工商及家庭自制	热杀菌温度低于100℃, 亚硝酸盐的抑菌作用几乎没有, 无冷藏条件

**表9 亚硝酸盐在不同香肠中对肉毒梭菌的抑制作用**

伯乐纳型香肠	明显
肝肠	低
血肠	检查不到
发酵肠	不需要

**表10 使用不同亚硝酸盐添加量的伯乐纳型灌装香肠的稳定性 (接种分解蛋白的肉毒梭菌芽胞) (接种分解蛋白的肉毒梭菌芽胞), 加热杀菌 F<sub>0</sub>0.6, 在各种温度下贮藏12个月**

试验号	热处理后的芽胞数	贮存温度					
		10℃		15℃		20℃	
		62ppm 亚硝酸盐	83ppm 亚硝酸盐	62ppm 亚硝酸盐	83ppm 亚硝酸盐	62ppm 亚硝酸盐	83ppm 亚硝酸盐
1	10	S>365*	S>365	T78*	S>365	T10	T12
2	90	S>365	S>365	T64	T 163	T11	T12
3	40	S>365	S>365	T69	T82	T 7	T 9

S稳定性; T毒素产生; \* 稳定性或毒素产生天数。

**表11 正宗意大利Mortadelle的工艺**

---

配方:	猪肉(或牛肉)、猪脂肪、猪胃(15~25)、奶粉(5%)盐、香辛料、亚硝酸盐
肉馅:	细肉糜混合物(不加水)、粗的脂肪块
肠衣:	Ø25~35mm,传统的方法是用牛的膀胱
热处理:	在85℃, RH85~90%, 热空气中15~35小时, 使中心温度达到78℃ 加热期间水分蒸发10~15%
成品:	含3%食盐, Aw

---

**表12 灭菌香肠(F-SSP)的工艺**

---

肠衣:	PVDC, Ø38~45mm, 用双夹密封
内容物:	100~300g, 肝肠, 血肠或伯乐纳型肠
杀菌:	106~108℃, 20~40分钟, 反压1.8~2.0bar (冷却期间为2.0~2.2bar)
贮藏:	不需冷藏

---

---

# 肉类研究

一九九一年 第一期  
(总第15期)

国际标准连续出版物编号: ISSN1001—8123

国内统一刊号: CN11—2682

主编: 董寅初 责任编辑: 吴有才

编辑: 《肉类研究》编辑部

出版: 中国肉类食品综合研究中心

地址: 北京永定门外洋桥70号

邮 码: 100075

电 话: 76.1381转225

电 报: 1391

印 刷: 北京市樱花印刷厂

---