

泡菜中亚硝酸盐问题的研究进展

何淑玲 李 博 籍保平 杨晓晖 纪凤娣

(中国农业大学食品科学与营养工程学院,北京,100083)

摘 要 随着泡菜工业的日益发展,泡菜中亚硝酸盐的安全问题日益受到关注。通过综合分析国内外的有关资料,文中主要论述了泡菜发酵过程中亚硝酸盐含量的变化规律、影响因素、相关机理及降低措施。

关键词 泡菜,亚硝酸盐,微生物,积累,抑制

泡菜是指蔬菜在一定浓度的食盐溶液中,借助于天然附着在其表面的微生物或人工接种的乳酸菌等,利用蔬菜中的可发酵糖类营养物质发酵产酸,同时利用食盐的高渗透压,共同抑制泡菜中其他有害微生物的生长,另外还伴随着乙醇发酵和醋酸发酵等一系列生化反应而形成的有特殊风味的发酵制品。

1 泡菜的发展及安全现状

泡菜是一种传统的大众化发酵食品,因其独特的冷加工方式,对原料的营养成分、色香味的保持都极为有利。泡菜既有乳酸发酵的怡人香味,又不失原料鲜香脆嫩的天然风味,而且还可以根据不同的需要生产各种酸甜香辣的个性化产品。泡菜发酵过程中乳酸菌发酵产生的有机酸,具有开胃、解油腻等食用价值,而且能较好保护蔬菜原料中的 V_C 。食用泡菜,除吸收蔬菜的营养成分外,还可以同时摄入乳酸菌及其代谢产生的有机酸等,可促进胃肠蠕动,帮助消化,防止便秘,同时刺激肠道免疫细胞产生抗体,预防疾病,还可抑制肠道中腐败细菌的生长,减弱腐败菌在肠道产毒,防止细胞老化,降低胆固醇,以及调节人体生理功能等保健和医疗作用^[1,2]。

正因为如此,泡菜正日益受到世界各地人们的欢迎。2000年,全球泡菜贸易额约为13亿美元,在国际市场上日韩两国占据了95%以上的份额^[3]。而我国泡菜的代表之一——四川泡菜企业出口总额约为500万美元,仅占国际市场总量的3%^[4]。2001年,泡菜的国际标准(codex standard)颁布。据韩国庆尚北道安东丰山农协2005年3月21日的统计,2004年韩国泡菜产量为5 593 t,销售额达到104亿韩元。

但泡菜中也存在一些问题,其中最为严重的就是亚硝酸盐含量超标问题。最近10年来,世界上氮肥使用量增长特别快,使蔬菜中含有较多的硝酸盐和亚

硝酸盐。特别是我国,随着农业的大力发展,这种情况更为严重。1998年对13个大中城市的共计2 373个蔬菜样品的分析调查结果表明,我国蔬菜中硝酸盐污染比较严重,亚硝酸盐污染不容忽视。北京、天津、武威、上海和福州的蔬菜硝酸盐污染最为严重,临沂、武威和广州的蔬菜亚硝酸盐污染较为严重^[5]。2003年对成都和重庆地区调查结果表明,成都地区亚硝酸盐超标大白菜为6.9%,芹菜为25.8%;重庆地区大白菜为30%,芹菜为8.0%^[6]。

在对蔬菜进行加工处理(如腌制)和贮藏过程中,硝酸盐在硝酸盐还原酶的作用下,转化为亚硝酸盐。亚硝酸盐在适宜的条件下,可与食品中蛋白质的分解产物胺反应,生成N-亚硝基化合物。研究表明,人和动物均可利用硝酸盐、亚硝酸盐和胺等含氮物质合成亚硝基化合物。对300多种N-亚硝基化合物的研究,已经证明约90%具有强致癌性。目前尚未发现哪一种动物能耐受N-亚硝基化合物的攻击而不致癌的。国内外大多数学者都认为,N-亚硝基化合物是人类最主要的致癌物质^[7],而人体摄入的硝酸盐有80%以上来自所吃的蔬菜^[5]。因此降低泡菜中硝酸盐和亚硝酸盐的含量是亟待解决的问题。

2 泡菜发酵过程中亚硝酸盐含量的变化及影响因素

几乎所有的研究都证实泡菜在发酵过程中,硝酸盐含量呈下降趋势,而亚硝酸盐含量则呈先上升后下降的趋势。对甘蓝泡菜的研究发现,在硝酸盐含量下降的同时,亚硝酸盐积累,到发酵的第3 d,亚硝酸盐含量达到最高峰,为32.68 mg/kg,比新鲜甘蓝含量(0.574 mg/kg)高57倍;但高峰持续很短,亚硝酸盐含量迅速下降,发酵第6 d,降至2.42 mg/kg,之后含量趋于稳定^[8]。对大白菜泡菜的研究表明,新鲜大白菜硝酸盐含量为1 300~1 400 mg/kg,经过发酵,10 d左右降至58.20 mg/kg。同时亚硝酸盐含量最

第一作者:硕士研究生。

收稿日期:2005-07-11

高达到 37.5 mg/kg, 比新鲜大白菜含量(0.326 mg/kg)高 100 多倍, 高峰持续 2~3 d 后迅速下降, 至 3.0 mg/kg 左右趋于平稳^[9]。

泡菜发酵的菌种与亚硝峰有十分重要的联系。接种发酵时, 亚硝峰的出现比自然发酵到来期早 3~4 d 左右^[9]。接入植物乳杆菌和加入陈泡菜雷笋卤的泡菜笋在发酵速度上明显快于自然发酵的泡菜笋, 而且亚硝酸盐含量明显下降^[10]。

发酵温度对亚硝峰也有重要影响。发酵温度低, 亚硝峰出现晚, 峰值大; 发酵温度高, 亚硝峰出现早, 峰值小。25℃ 比 18℃ 的发酵温度, 亚硝峰到来期要早 3~5 d^[9,11]。

泡菜卤水的食盐浓度对亚硝峰也有影响。食盐浓度低, 亚硝峰出现早, 峰值大; 食盐浓度高, 亚硝峰出现晚, 峰值小^[11]。

此外, 卤汁的 pH 值对亚硝峰也是有影响的。加酸处理和对照处理对亚硝峰的形成有极显著的差异。加酸处理的亚硝峰生成水平低, 峰不明显, 峰值为 15 mg/kg, 而对照为 35 mg/kg^[9]。

3 亚硝酸盐含量变化的相关机理

3.1 与泡菜原料的关系

有报道称, 通过研究泡菜中亚硝酸盐含量与泡菜硝酸盐还原酶的关系, 得出结论泡菜的亚硝酸盐含量与泡菜原料有重要关系^[12]。但郭晓红等人研究发现, 甘蓝泡菜体内虽然有微弱的硝酸盐还原酶活性, 但随着发酵的进行, 硝酸盐还原酶活性逐渐消失, 说明甘蓝体内的硝酸盐还原酶不是亚硝峰形成的主要原因^[8]。纪淑娟等人通过研究大白菜泡菜发酵过程中亚硝酸盐的消长规律, 也得出大白菜中的硝酸盐还原酶与亚硝酸盐的形成没有直接关系^[9]。

3.2 与杂菌的关系

具有硝酸盐还原酶的细菌是泡菜中大量产生亚硝酸盐的一个决定因素, 如大肠杆菌、副大肠杆菌、摩根氏变形菌等有害菌都可以促使硝酸盐还原成亚硝酸盐^[13]。亚硝峰的产生是由于发酵初期的微生物将菜体内的硝酸盐还原为亚硝酸盐所致, 特别是革兰氏阴性菌、肠道细菌和黄杆菌^[9]。从泡菜发酵过程中微生物区系的变化来看, 发酵初期有一定数量的霉菌和酵母菌存在, 并且数量多; 另外, 存在时间长的革兰氏阴性菌都是硝酸盐还原阳性菌。可以推断它们与亚硝峰的形成有直接关系^[8]。

3.3 与乳酸菌及酸的关系

对亚硝峰消失原因的分析集中在 2 个方面: 一是酸性条件下的化学降解^[8], 在不同 pH 值下, 亚硝酸盐含量随 pH 值的下降而下降。在 pH 3.5 以下时, 亚硝酸盐明显降解, 说明低 pH 值条件促使亚硝酸盐的降解^[9], 在泡菜发酵后期, 卤汁的 pH 值低于 4.0 以后, 亚硝酸盐的降解以酸降解为主。乳酸杆菌产酸能力强于球菌, 所以乳酸杆菌降解亚硝酸盐能力大于乳酸球菌^[14]; 二是乳酸菌本身对亚硝酸盐的还原作用^[18], 泡菜接种 UM6-2 杆菌后, 亚硝酸盐含量明显下降, 而亚硝酸盐还原酶活性升高, 说明 UM6-2 杆菌有一定的降解亚硝酸盐的能力^[9]。在泡菜发酵的前期, 当卤汁 pH 值高于 4.5 时, 乳酸菌对亚硝酸盐的降解主要以酶降解为主^[14]。

4 降低泡菜中亚硝酸盐含量的措施

4.1 人工接种

人工接种乳酸菌发酵的泡菜, 亚硝峰不明显, 最高值也仅为 0.30 mg/kg。表明人工接种有利于抑制亚硝酸盐的生成, 减少亚硝酸盐的积累^[15]。郭晓红也认为纯接种乳酸发酵可以降低亚硝峰值, 其中以接种肠膜明串珠菌效果最佳^[18]。

4.2 添加抗坏血酸

段翰英等人研究发现, 在泡菜中添加抗坏血酸能有效阻断亚硝酸盐的生成^[10]。汪勤等人证实抗坏血酸对亚硝酸钠有直接的消除作用, 当抗坏血酸与亚硝酸盐质量之比为 100:1 时, 可以完全消除亚硝酸盐^[16]。刘青梅等人认为抗氧化剂异 Vc 钠有一定的阻止硝酸盐还原成亚硝酸盐的作用^[17]。金同铭等人认为, 抗坏血酸含量与亚硝酸盐的积累呈反相关性^[18]。亚硝酸盐与 Vc 的反应与 pH 值密切相关, 当 pH 值 > 6 时, 反应速度可以忽略不计, 当 pH 值接近或 < 3.4 时, 则反应迅速。所以在泡菜发酵过程中添加一定量的 Vc 具有防止形成亚硝胺的作用^[19]。

4.3 添加适量蒜汁和姜汁

大蒜无论是对自然发酵还是接种发酵, 都能极明显地抑制亚硝峰的出现, 这是由于其本身所含的巯基化合物与亚硝酸盐结合生成硫代亚硝酸盐酯类化合物而减少了亚硝酸盐的含量^[8]。孙庆芳等人认为, 大白菜泡菜发酵过程中, 卤汁中蒜汁浓度为 2% 时, 亚硝酸盐残留量最少^[20]。

另外, 在泡菜中添加姜汁也能有效阻断亚硝酸盐的生成^[10,15]。

4.4 加糖和加酸

黄书铭等人研究发现雪菜泡菜中加入糖和酸后,亚硝峰值显著降低,且峰值提前出现5~7 d。认为在发酵的后期,随着酸度的逐渐增强,亚硝酸盐含量逐渐降低,即酸度愈高,亚硝酸盐含量愈低。因为泡菜发酵与含糖量成正比关系,故加糖和加酸有异曲同工之效^[21]。

5 研究展望

国内对泡菜发酵过程中亚硝酸盐含量的变化规律研究的比较多,但都集中在变化现象上,对亚硝酸盐生成、降解的机理研究的较少。如发酵初期卤汁中的微生物只研究到单独菌种的生物学特性,同样,对于接种乳酸菌发酵泡菜,也只研究到乳酸菌的生长、产酸等生理生化特性。对这些与亚硝峰有密切联系的微生物,对其体内的相关酶系研究得很少,有待进一步深入研究,为有效降低泡菜中亚硝酸含量找到理论依据,并指导实践生产。

参 考 文 献

- 张 灏,华 伟,郭本恒.从泡菜中筛选降胆固醇的乳酸菌[J].生物技术,2002,12(6):16~18
- 李书华,蒲 彪,陈封政.泡菜的功能及防腐研究进展[J].中国酿造,2005(4):6~8
- 张 岩,肖更生,陈卫东,等.发酵蔬菜的研究进展[J].现代食品科技,2005,21(1):184~186
- 陈仲翔,董 英.泡菜工业化生产的研究进展[J].食品科技,2004(4):33~35
- 周泽义,胡长敏,王敏健,等.中国蔬菜硝酸盐和亚硝酸盐污染因素及控制研究[J].环境科学进展,1998,7(5):1~13
- 罗晓梅,朱 波.蔬菜亚硝酸盐污染现状分析[J].西南农业学报,2003,16(2):79~81
- 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,2003.231~235
- 郭晓红,杨洁彬,张建军.甘蓝乳酸发酵过程中亚硝峰消长机制及抑制途径的研究[J].食品与发酵工业,1989(2):26~35
- 纪淑娟,孟宪军.大白菜发酵过程中亚硝酸盐消长规律的研究[J].食品与发酵工业,2002,27(2):42~46
- 陆胜民,许 峰.不同发酵方法对泡雷笋品质的影响[J].食品与发酵工业,2004,29(3):30~32
- 段翰英,李远志,蒋善有,等.泡菜亚硝酸盐积累问题研究[J].食品研究与开发,2001,22(6):15~17
- 何淑玲,李 博,籍保平.泡菜发酵过程中硝酸盐还原酶活性的研究[J].食品科技,2005(1):94~97
- 钱志伟,郭 森.泡菜腌制过程中总酸、Vc和亚硝酸盐含量的动态观察[J].江苏调味副食品,2000(1):16~18
- 张庆芳,迟乃玉,郑 燕,等.乳酸菌降解亚硝酸盐机理的研究[J].食品与发酵工业,2002,28(8):27~31
- 杨性民,刘青梅,徐喜圆,等.人工接种对泡菜品质及亚硝酸盐含量的影响[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2003,29(3):291~294
- 汪 勤,高祖民.姜汁与维生素C阻断腌渍蔬菜产生亚硝酸盐的研究[J].南京农业大学学报,1991,14(4):99~103
- 刘青梅,杨性民.腌渍蔬菜亚硝酸盐含量及降低措施研究[J].食品科学,2001,22(9):44~46
- 金同铭,何洪巨.贮藏大白菜硝酸盐亚硝酸盐的积累动向[J].北京农业科学,1993,11(2):20~22
- 刘志皋.食品营养学[M].北京:中国轻工业出版社,1991.198~199
- 孙庆芳,迟乃玉,魏毓棠.大白菜腌渍发酵亚硝酸盐含量的研究[J].食品工业,2001(1):38~39
- 黄书铭.雪菜腌制中亚硝酸盐的动态观察和护色保脆的研究[J].食品与机械,1998(3):22~24

Research Progress of Nitrite Content in Pickles

He Shuling Li Bo Ji Baoping Yang Xiaohui Ji Fengdi

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing, 100083, China)

ABSTRACT Along with the developing of pickles industry, people paid much more attention to the safety of nitrite in pickles. The change of nitrite content in pickles during fermentation progress was summarized. The effecting factors and mechanisms were also discussed. Based on these discussions, methods of reducing the nitrite content were brought forward.

Key words pickles, nitrite, microorganism, accumulate, restrain

行业
动态

江南大学成功研制新型包装机械化设备

由江南大学包装机械研究所研制开发的“DKH-25屋顶型纸盒成型/充填/封口机”最近成功完成。

“DKH-25屋顶型纸盒成型/充填/封口机”为我国首次自主设计,适合于乳类、果汁等各类饮品的自动灌装与封口。该产品适用多规格的标准屋顶型纸盒,灌装精度高,纸盒密封性好,全程PLC控制,结构功能性强、性价比高,可替代同类进口产品。