

# 泡菜中亚硝酸盐的研究进展

吴晖, 刘冬梅, 余以刚, 李晓凤

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 亚硝酸盐是潜在的致癌物质, 控制其浓度对保障食品安全非常重要。本文综述了泡菜中亚硝酸盐的来源和危害, 并探讨了亚硝酸盐的变化规律及降低方法。

**关键词:** 泡菜; 亚硝酸盐; 乳酸菌; 降解方法

**中图分类号:** TS255.54; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)07-0063-04

## Review on Nitrite in Pickles

WU Hui, LIU Dong-mei, YU Yi-gang, LI Xiao-feng

(College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Nitrites are potential carcinogens, and controlling their concentrations is important for maintaining a safe food supply. In this study we reviewed the origin and harm of nitrites in pickles. Otherwise change rules of nitrite in pickles during fermentation and the factors on nitrite depletion were discussed.

**Key words:** pickles, nitrite, lactic acid bacterium, depletion method

随着人们食品安全意识的提高,传统发酵食品(例如酱腌菜)的安全性问题也日益受到人们的关注,例如酱腌菜由于蔬菜自身的原因,在加工过程中极易积累亚硝酸盐及污染有害微生物,给产品带来了潜在的安全性问题。

我国蔬菜总产量数亿吨,占世界产量的一半以上。但由于加工技术的落后和工业化程度的滞后,蔬菜的产后损失率在25%~30%,而蔬菜的深加工是带动农民增收的有效途径。酱腌菜是蔬菜加工中产量最大一类,以新鲜蔬菜为主要原料,采用不同腌渍工艺制作而成各种蔬菜制品。我国酱腌菜在3000多年前就产生了,历史悠久,品种繁多。例如四川的榨菜、湖北的甜酸筩头、浙江的萝卜干和扬州的各种酱菜等。2002年我国的酱腌菜总产量为270万t,按6000元/t计,产值为20亿美元<sup>[1]</sup>,而且销量每年以15%增幅逐年上升。当前我国酱腌菜工业化程度低,标准化程度不高,没有统一的、国际认可的科学标准,卫生指标满足不了人们对健康食品的要求,普遍存在防腐剂及亚硝酸盐含量超标问题,我国从2007年1月1日起酱腌菜产品实行QS市场准入制度,因此将对我国传统酱腌菜进行现代化的创新迫在眉睫。

收稿日期: 2007-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(20676042)

作者简介: 吴晖(1967-),男,教授,博士,主要从事食品微生物及食品安全方面的教学与研究工作

有害物质的抑制和风味保持是酱腌菜研究中的两个关键问题,国内外学者对酱腌菜的风味进行了相关的研究<sup>[2-4]</sup>,对如何抑制其中的有害物质也有涉及,但对亚硝酸盐的降低机理却少有涉及。

### 1 泡菜中亚硝酸盐的来源及作用

食用酱腌菜,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。如从韩国泡菜筛选的植物乳杆菌(*L. plantarum*)有免疫调节活力<sup>[5]</sup>。研究表明泡菜有显著的抗突变活性<sup>[6]</sup>。动物饲喂研究表明<sup>[7]</sup>,用甲醇提取发酵6d的卷心菜泡菜的提取物用来喂养患有胃癌的老鼠,使60.7%的胃癌细胞的生长受到抑制。泡菜对小鼠大脑中抗氧化酶活性和自由基产生影响,尤其是用芥菜做成的泡菜有延缓衰老的作用<sup>[8]</sup>。

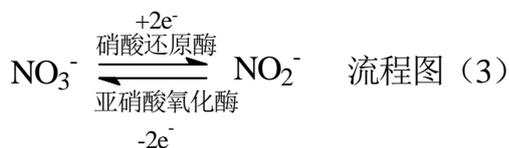
在对蔬菜进行加工处理(如腌制)和贮藏过程中,硝酸盐在硝酸盐还原酶的作用下,转化为亚硝酸盐。亚硝酸盐在适宜的条件下,可与食品中蛋白质的分解产物胺反应,生成N-亚硝基化合物。亚硝酸盐的急性中毒作用是导致高铁血红蛋白症,即把人体血液中携氧能力的低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,而失去

携氧能力,引起组织缺氧中毒(Methemoglobin)<sup>[9]</sup>,并且活体和离体试验表明有致突变和致癌的作用<sup>[10]</sup>。

将硝酸盐和亚硝酸盐含量控制在安全范围内则不会对人体造成危害。但是,大剂量摄入硝酸盐和亚硝酸盐对人体是有害的,大剂量的亚硝酸盐能够使人体血色素中二价铁氧化成为三价铁,产生高铁血红蛋白,从而失去携氧及释氧能力,引起全身组织缺氧,产生亚硝酸盐中毒症状<sup>[9]</sup>。欧共体建议亚硝酸盐不得用于婴儿食品,而硝酸盐也不得作为食品添加剂使用。2002年联合国粮农组织和世界卫生组织的食品添加剂委员会建议硝酸盐和亚硝酸盐的每日允许摄入量(ADI)分别为0~0.5 mg/kg 体重和0~0.07 mg/kg 体重<sup>[11]</sup>。



在氧气含量很低或缺氧的条件下,兼性厌氧细菌能利用硝酸盐及亚硝酸盐中的氧进行呼吸,并能利用各种有机化合物作为反硝化过程中的电子供体,这些有机质包括碳水化合物、有机酸类等<sup>[13]</sup>,如流程图(3)所示,在硝酸还原酶的作用下由 $\text{NO}_3^-$ 还原成 $\text{NO}_2^-$ ,这个反应是在细胞膜中进行<sup>[14]</sup>。这些有机化合物在反应中特别重要,如果体系中没有足够用于反硝化的有机物,则需要添加有机化合物使反应顺利进行。在反硝化过程中,有机物和硝酸盐都可能作为微生物增长率的限制性因素,当有机碳源充足, $\text{NO}_3^-$ 高于0.1 mg/L的条件下,反硝化速率与 $\text{NO}_3^-$ 的浓度成零级动力学反应,即反硝化速率与 $\text{NO}_3^-$ 的浓度无关,只与反硝化菌的数量有关<sup>[15]</sup>。研究表明,亚硝化菌对pH值特别敏感,是亚硝酸硝化的一个决定性因素。溶解氧对亚硝酸盐的积累也有影响,低溶解氧条件下亚硝酸盐的积累机理还不是十分清楚,存在不同的观点<sup>[16]</sup>。另外体系中的碳氮比也会影响亚硝酸盐的积累<sup>[17]</sup>。



我国GB 15198-94中规定了各类食品中关于亚硝酸盐的卫生限量标准,酱腌菜的卫生标准GB 2714-2003中规定酱腌菜中亚硝酸盐限量( $\text{NaNO}_2$ 计)为20 mg/kg,在酱腌菜的传统工艺中,应用高含量食盐以及高防腐剂来防止有害菌对酱腌菜的影响,这在一定程度上可以降低有害菌的毒害作用,从而降低亚硝酸盐的含量,但是高盐和防腐剂给人体健康带来潜

从生物脱氮的理论分析,目前亚硝酸盐可能源于两个途径,即羟胺途径还原成氨气和还原氮气两个途径。(1)羟胺途径还原成 $\text{NH}_3$ 途径是异化硝酸盐还原作用之一,在无氧条件下,微生物利用硝酸根( $\text{NO}_3^-$ )作为最终电子受体,通过生成羟胺途径将其还原成氨,如流程图(1),上述的兼性厌氧细菌都能利用硝酸氮为营养,在硝酸盐还原酶和亚硝酸盐还原酶的作用下将硝酸盐还原为氨,进而合成氨基酸、蛋白质和其它含氮有机物<sup>[12]</sup>。(2)把硝酸盐还原成气态氮化物(主要是氮气)是异化硝酸盐还原作用之二,如流程图(2),在该流程中电子受体是硝酸盐和亚硝酸盐,电子供体的种类极其多样<sup>[13]</sup>。

在危害。本课题组前期研究发现利用乳酸菌进行酱腌菜的纯种发酵,可以减少有害菌的影响并能显著降低酱腌菜中亚硝酸盐的含量。

可见,研究降解亚硝酸盐的方法和机理,对科学生产酱腌菜既具有理论意义,又具有实践指导作用。对传统工艺进行创新和发明,提高酱腌菜的科技含量,完善酱腌菜工业化生产进程,有利于我国传统酱腌菜走向世界。

## 2 降解泡菜中的亚硝酸盐的方法

目前,降低酱腌菜中亚硝酸盐主要有两种方法,即生物降解法和物理降解法。

(1)生物降解法:以引入纯种乳酸菌或混合乳酸菌对酱腌菜中的亚硝酸盐进行降解<sup>[18]</sup>。与单一菌种比较,在酱腌菜中引入混合菌株能明显降低亚硝酸盐的含量<sup>[19]</sup>。将植物乳杆菌、肠膜明串珠菌和短乳杆菌混合接入酱腌菜中,可以加快发酵速度,减少亚硝酸盐的产生<sup>[20]</sup>。Hashimoto<sup>[21]</sup>研究表明酱腌菜中高浓度的亚硝酸盐(>100 mg/L)异常积累与以下现象有关:①大肠菌群数高于正常的对照样;②可溶性氮化合物高于正常对照样;③缓冲能力高于正常对照样,并且添加乳酸菌作为发酵剂对抑制亚硝酸钠的异常积累非常有效。酱腌菜成品的质量在很大程度上取决于乳酸菌开始生长的速度和发酵初期有害微生物被抑制的速度<sup>[22]</sup>。益生菌*Lactobacillus delbrueckii* subsp *lactis* 133能有效抑制大肠杆菌中的硝酸盐还原酶<sup>[23]</sup>。

在酱腌菜中引入乳酸菌,除了可降低亚硝酸盐的含量还可以产生有机酸、少量的细菌素、过氧化氢、

双乙酰等抑菌性物质<sup>[24]</sup>, 抑制有害菌的生长<sup>[25]</sup>。

(2)物理降解法: 在酱腌菜体系添加大蒜、大葱、姜、糖以及酸以抑制亚硝酸盐。在发酵过程中添加适量蒜汁和姜汁, 可明显抑制甘蓝乳酸发酵中亚硝酸盐出现<sup>[26]</sup>; 大蒜中含有的巯基化合物与亚硝酸盐结合生成硫代亚硝酸盐酯从而减少了酱腌菜中的亚硝酸盐的含量。大葱液对亚硝酸盐有较高的清除率, 且大葱液对亚硝酸盐的清除率受多种因素(pH值、反应时间、浓度等)的影响<sup>[27]</sup>。糖、酸和VC可以降低雪菜腌制过程中的亚硝酸盐的含量<sup>[28]</sup>。发酵温度也影响亚硝酸盐的降低效果<sup>[18]</sup>。

上述两种方法制作酱腌菜的发酵过程中, 都出现了亚硝酸盐, 随着发酵的进行, 亚硝酸盐有所下降, 国内外未见对酱腌菜中亚硝酸盐降解机理的研究报道。笔者的课题组进行了大量的前期工作, 研究表明接入特种乳酸菌进行酱腌菜发酵, 在发酵初期到发酵结束没有产生亚硝酸盐, 而且制备的酱腌菜风味良好, 相关技术已经申请中国发明专利1项(一种即食含益生菌的泡菜及其制备方法, 申请号: 200610123898.7), 该酱腌菜经急性经口毒性(LD<sub>50</sub>)试验得知是安全的。

### 3 展望

综上所述, 控制泡菜中的亚硝酸盐含量有生物降解法和物理降解方法, 用接种纯种乳酸菌发酵可明显提前亚硝酸盐的最高值的到来和减少亚硝酸盐的含量。国内外研究主要集中在泡菜发酵过程中亚硝酸盐变化规律, 而对降低亚硝酸盐的机理研究较少, 对影响亚硝酸盐的微生物菌系及其相关酶系研究不多, 建立可控降解酱腌菜中亚硝酸盐的发酵体系, 获得优质、安全的酱腌菜制品, 为新型酱腌菜的工业化生产提供理论基础和借鉴。目前国内仅有少部分规模较大的泡菜生产企业中采用接种发酵方式。与传统的自然发酵方式相比, 接种发酵有许多优点, 这是因为传统的自然发酵方式不可避免地受许多条件的制约, 如生产季节、食盐用量、操作卫生条件等, 在生产过程中若稍有不慎, 极易污染杂菌而导致发酵不良或发酵失败; 而且, 采用自然发酵还存在着发酵周期长, 发酵质量不稳定以及不利于工厂化、规模化及标准化生产等诸多弊端。而纯接种发酵方式则能够很好的克服上述弊端, 能够在很大程度上缩短发酵时间, 可以采用较低的食盐浓度, 减小发酵失败的风险, 抑制杂菌的生长, 减少有害物质(亚硝酸盐、亚硝胺、细菌毒素及真菌毒素等)的生成, 提高产品质量, 获得感观特征和营养品质一

致的产品。

### 参考文献

- [1] 李曼怡.调味品行业面临三大危机,特别策划,2003,4:8-9
- [2] Chin HW, Lindsay RC. Volatile sulfur compounds formed in disrupted tissues of different cabbage cultivars [J]. Journal of Food Science,1993,58: 835-839,841
- [3] Cha YJ, Kim H, Cadwallader KR. Aroma-Active Compounds in Kimchi during fermentation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46 (5): 1944-1953
- [4] Zhou A, McFeeters RF. Volatile Compounds in Cucumbers Fermented in Low-salt Conditions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46 (6): 2117-2122
- [5] Hur HJ, Lee KW, Kim HY, *et al.* In vitro immunopotentiating activities of cellular fractions of lactic acid bacteria isolated from Kimchi and bifidobacteria [J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2006, 16(5): 661-666
- [6] Park KY. The nutritional evaluation and antimutagenic and anticancer effects of kimchi [J]. Journal of Korean Society of Food and Nutrition, 1995, 24(1): 169-182
- [7] Woon, YC, Kun YP. Anticancer effects organic Chinese cabbage Kimchi [J]. International Journal of Food Science and Nutrition, 1999, 4(2): 113-116
- [8] Jong HY. The effect of kimchi on production of free radicals and anti-oxidative enzyme activities in the brain of SAM [J]. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 2002, 31(1): 117-123
- [9] Spencer JPE, Whiteman M, Jenner A, *et al.* Nitrite-induced deamination and hypochlorite-induced oxidation of DNA in intact human respiratory tract epithelial cells [J]. Free Radical Biology and Medicine, 2000, 28 (7), 1039-1050
- [10] Sen NP, Seaman SW, Baddoo PA, *et al.* Formation of N-nitroso-N-methylurea in various samples of smoked/dried fish, fish sauce, seafood, and ethnic fermented/pickled vegetables following incubation with nitrite under acidic conditions [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2001, 49 (4): 2096-2103
- [11] Jonathan W, White Jr. Relative significance of dietary sources of nitrate and nitrite [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1975, 23(5): 886-891
- [12] Schmidt I, Sliemers O, Schmid M, *et al.* Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria competitors or natural partners [J] FEMS Microbiology Ecology, 2002, 39 (3): 175-181

- [13] Strous M, vanGerven E, Kuenen JG, *et al.* Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63 (6): 2446-2448
- [14] Howes BD and Abraham Z. EPR and electron nuclear double resonance (ENDOR) studies show nitrite binding to the type 2 copper centers of the dissimilatory nitrite reductase of *Alcaligenes xylosoxidans* (NCIMB 110157) [J]. Biochemistry, 1994, 33: 3171-3177
- [15] Logemann S, Schantl J, Bijvank S, *et al.* Molecular microbial diversity in a nitrifying reactor system without sludge retention [J]. FEMS Microbiology Ecology, 1998, 27 (3): 239-249
- [16] Thamdrup B and Dalsgaard T. Production of N<sub>2</sub> through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68 (3): 1312-1318
- [17] Helmer C, Tromm C, Hippen A, *et al.* Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation in biofilm systems [J]. Water Science and Technology, 2001, 43 (1): 311-320
- [18] Oh CK, Oh MC, Kim SH. The depletion of sodium nitrite by lactic acid bacteria isolated from kimchi [J]. Journal of Medicinal Food, 2004, 7 (1): 38-44
- [19] Reina LD, Breidt F, Fleming HP, *et al.* Isolation and selection of lactic acid bacteria as biocontrol agents for nonacidified, refrigerated pickles [J]. Journal of Food Science, 2005, 70 (1): M7-M11
- [20] Kawahara Y, Nakamura M, Sakagami I, *et al.* Bright red color formation of cooked pork loin cured with lactic acid bacteria starter culture without adding nitrite during low-temperature storage [J]. Food Science and Technology Research, 2006, 12 (2): 101-107
- [21] Hashimoto T. The cause on the abnormal accumulation of nitrite in pickles of Chinese cabbage (*Brassica pekinensis* Rupr.) [J]. Journal of the Japanese society for Food Science and Technology, 2001, 48 (6): 409-415
- [22] Gardner NJ, Savard T, Obermeier P, *et al.* Selection and characterization of mixed starter cultures for lactic acid fermentation of carrot, cabbage, beet and onion vegetable mixtures [J]. International Journal of Food Microbiology, 2001, 64 (3): 261-275
- [23] Hugo AA, De Antoni GL, Pérez PF. *Lactobacillus delbrueckii* subsp *lactis* strain CIDCA 133 inhibits nitrate reductase activity of *Escherichia coli* [J]. International Journal of Food Microbiology, 2006, 111 (3): 191-196
- [24] Adams MR, Nicolaidis L. Review of the sensitivity of different foodborne pathogens to fermentation [J]. Food Control, 1997, 8 (5-6): 227-239
- [25] Lee JS, Heo GY, Lee JW, *et al.* Analysis of kimchi microflora using denaturing gradient gel electrophoresis [J]. International Journal of Food Microbiology, 2005, 102 (2): 143-150
- [26] Anon. Turmeric's use in packaged pickles [J]. Food Technology, 2006, 60 (10): 13-14
- [27] Garcia-Garcia P, Brenes-Balbuena M, Romero-Barranco C, *et al.* Biogenic amines in packed table olives and pickles [J]. Journal of Food Protection, 2001, 64 (3): 374-378
- [28] Montano A, Casado FJ, De Castro A, *et al.* Vitamin content and amino acid composition of pickled garlic processed with and without fermentation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52 (24): 7324-7330

### 开水煮饭营养又好吃

很多人蒸饭的时候是把米放进凉水里再烧开，但如把顺序颠倒过来：先烧开水，再放米，则能更好地保存大米中的维生素 B1。

维生素 B1 是大米中一种主要的营养成分，有保护神经系统的作用，还能促进肠胃蠕动，增加食欲。在日常饮食中，要尽量避免维生素 B1 损失。

人们平时做饭用的自来水都经过加氯消毒，若直接用这种水煮饭，水中的氯会大量破坏米中的维生素 B1。如果先烧开水，再将米倒入，水中的氯气已基本蒸发完，就会减少对维生素 B1 的破坏。

用电饭煲和高压锅做米饭，不方便将水、米分开，可以用开水煮饭。米中含有大量淀粉，这些淀粉颗粒不溶于水，开水煮饭让大米一开始就处于较高温度的热水中，有利于淀粉的膨胀、破裂，使它尽快变成糊状，更容易被人体消化吸收。