

文章编号: 1004-7271(2004)01-0067-05

·综述·

降低腌制蔬菜亚硝酸盐含量方法的研究进展

Progress on research of reduction methods of nitrite content in pickled vegetables

陈有容, 杨凤琼

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

CHEN You-rong, YANG Feng-qiong

(College of Food Science, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

关键词 蔬菜 腌制 亚硝酸盐

Key words vegetable pickle nitrite

中图分类号: TS205.2 文献标识码: A

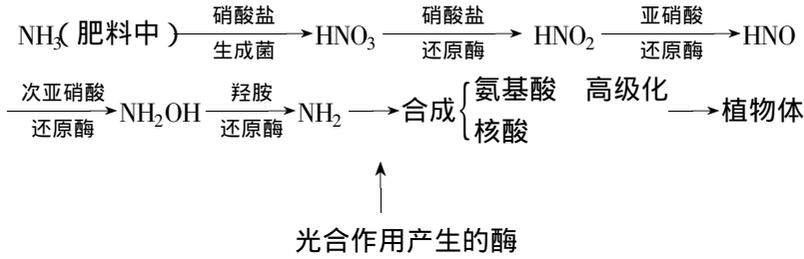
腌制蔬菜中的亚硝酸盐含量超标的问题是倍受广大消费者关注的问题,一直困扰着蔬菜腌制厂家,成为食品研究人员研究的热点。早在 1943 年 Wilson 就指出蔬菜中的硝酸盐可被细菌还原成亚硝酸盐,喂养动物后使动物的血红蛋白变成高铁血红蛋白而中毒。同时由于微生物和酶对蔬菜、肉类等食物中蛋白质、多肽和氨基酸的降解作用,致使这些食物中存在一定量的胺类物质如二级胺和三级胺,这些胺类物质与亚硝酸盐在一定条件下合成 N-亚硝基化合物,简称亚硝胺。1956 年 Magee 将含有 50ppm 的甲基亚硝胺的饲料喂养大鼠一年,几乎全部发生肝癌,揭示了亚硝胺类物质的致癌性^[1,2]。据有关报道^[3]通常绿色有根的蔬菜中硝酸盐含量较高(在消化过程中转化成亚硝酸盐),与现代腌肉制品相比它使人致癌的可能性更大。还有研究^[4]报道人们食用的亚硝酸盐有 81.2% 是来源于蔬菜。我国食品卫生法规定了腌制品中亚硝酸盐含量 < 30mg/kg。WHO 也规定亚硝酸盐的 ADI 值为 0.4mg/kg。

鉴于此,国内外研究人员围绕如何控制以及降低腌制蔬菜中亚硝酸盐含量的问题进行了大量的研究。本文就有关降低亚硝酸盐方法的一些最新的研究成果作一综述。

1 腌制蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐产生的机理与途径

1.1 新鲜蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的由来

高等植物在生长过程中要利用土壤中的氮肥合成自身生长必须的蛋白质。有机肥料和无机肥料中的氨态氮,在土壤中的硝酸盐生成菌的作用下转变成硝酸盐,植物吸收硝酸盐后,在自身一系列酶的作用下,重新转变成氨态氮,氨态氮与光合作用产生的糖类物质作用,生成氨基酸和核酸,进而高分子化构成植物体。具体过程如下^[1]:



但当气候干旱、光照不充分、氮肥施用量大或土壤缺钼时,植物蛋白的合成发生障碍,上述一系列反应不能顺利、协调地进行,而使过剩的 NO_3^- 、 NO_2^- 蓄聚在植物体内。这就是新鲜蔬菜中存在一定量的硝酸盐和亚硝酸盐的原因。新鲜蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的含量与蔬菜的种属、生长期、栽培条件及蔬菜部位等因素有关。一般的说,含量以叶菜类、根菜类、果菜类顺序递减,嫩菜的含量大于成熟的菜;同一蔬菜的不同部位,含量也有差异,一般是茎根部位含量比绿叶部位要高;大量施用氮肥、土壤缺钼、密植遮光及气候干旱等栽培条件会促进蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐含量的升高^[5]。根据资料分析,我国蔬菜中硝酸盐含量高于国外^[1]。

1.2 蔬菜腌制过程中的硝酸还原作用

具有硝酸还原能力的微生物污染是腌制蔬菜在腌制过程中产生亚硝酸盐的根本原因。自然界中大约有100余种菌株具有硝酸还原能力,如大肠杆菌、白喉棒状杆菌、白念珠菌、金黄色葡萄球菌、芽孢杆菌、变形菌、放线状菌、酵母和霉菌等,其中尤以大肠杆菌、白喉棒状杆菌、金黄色葡萄球菌和粘质赛氏杆菌等腌制过程中易污染到的微生物的还原能力最强,通常使蔬菜中的 NO_3^- 厌氧地还原到 NO_2^- 的阶段而终止,使 NO_2^- 蓄积起来。由于施用农家肥料,蔬菜在生长过程中不可避免地受到大肠杆菌等有害菌污染。制作腌制蔬菜时,菜株虽然洗过,但并非无菌,制作腌制蔬菜主要是利用菜株自然带入的乳酸菌进行乳酸发酵,菜株上附有乳酸菌,必然同时附有大肠杆菌等有害菌。在腌制初期,乳酸菌处于繁殖阶段,产酸少,酸性环境尚未形成,大肠杆菌等有害菌会生长繁殖,分泌硝酸还原酶,使硝酸盐还原成亚硝酸盐;而在腌制中、后期,一些耐酸、耐盐、厌氧的有害菌仍会有一定的产酶活动,仍会出现硝酸盐还原过程^[6]。

2 蔬菜腌制过程中亚硝酸盐含量的动态变化及影响因素

腌制蔬菜中的亚硝酸盐含量的变化及峰值出现主要受到腌渍液食盐浓度、腌渍液温度、酸度、盐渍液中的含糖量及一些杂菌的繁殖几个方面的影响。

2.1 食盐浓度对亚硝酸盐含量的影响

大量有关蔬菜腌制的研究^[7-9]表明,腌制发酵初期,由于乳酸生成量较少,食盐的抑菌作用成为主要因素。食盐浓度低因而不能抑制硝酸还原菌的生长则亚硝酸盐生成较快;高浓度的食盐可以不同程度地抑制那些对食盐的耐受能力较差的微生物,使硝酸还原过程变慢。乳酸菌的活动能力随盐液浓度的增高而减弱。故而随乳酸菌发酵的旺盛进行,低盐度的腌渍液主要依赖其较高的酸度而抑制那些不耐酸的细菌,从而使硝酸还原受到抑制,亚硝酸盐含量趋于下降。

根据以上原理,可以得出在腌渍液食盐浓度一定时,在蔬菜腌制过程中,其中亚硝酸盐的含量是呈现出先缓慢上升,达到一定值后又缓慢下降的趋势。在改变腌渍液食盐浓度时,一些已有的相关报道表明:采用低腌渍液浓度时,亚硝酸盐含量的峰值出现得要比采用高腌渍液浓度时早,并且采用高腌渍液浓度时最终产品中的亚硝酸盐的含量要高。传统的蔬菜高盐分长时间腌制所采用的食盐浓度大约在5~10%之间。

2.2 腌渍液温度对亚硝酸盐含量的影响

腌渍液温度对亚硝酸盐的生成量及生成期有着明显的影响。有关这一方面的实验研究也已得出在

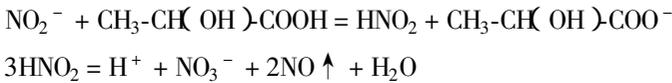
一定盐浓度,不同室温的条件下,腌制产品中亚硝酸盐含量随腌制时间的变化关系:温度高,亚硝酸盐生成早、含量低;温度低,亚硝酸盐生成较晚且含量高^[9]。出现这些现象的原因是温度较高时乳酸发酵能顺利进行,迅速升高的酸度使硝酸还原菌的活动受到抑制,也就是在继续生成亚硝酸盐的过程中,由于受到乳酸菌的作用而在未达到更高值时就被抑制。另一方面,已生成的亚硝酸盐被旺盛发酵所形成的酸性环境分解破坏一部分,因此其亚硝酸盐含量必然减少。温度较低时由于微生物生长受到抑制,发酵产酸速度变慢,虽然硝酸还原菌的活动同样受到抑制,但其还原过程仍在进行,这种亚硝酸盐生成与分解的缓慢过程形成了量的积累,至一定时间而达到高峰。所以,低温腌制的蔬菜产品中亚硝酸盐含量要高。

在实际生产时,为使产品中亚硝酸盐含量降低,应该尽量根据乳酸菌自身特性,采用适当的发酵温度使乳酸菌处于较高的活性状态(一般先将温度控制在 15~20℃,等到发酵进入旺盛期时再下降至 10℃以下),这样,尽早形成的酸性环境有利于亚硝酸盐的进一步分解,还对缩短生产周期有一定的帮助。

2.3 酸度对亚硝酸盐含量的影响

根据大量研究报道,保持一定室温、一定食盐浓度,在蔬菜腌制过程中,添加一些物质(如碳酸钠、醋酸等)改变其酸碱度,其结果是酸度越高,亚硝酸盐浓度越低^[9]。这是因为较高的酸度除能抑制有害微生物外,还能分解破坏亚硝酸盐。作用机理为:亚硝酸盐与乳酸等作用,产生有利的亚硝酸,亚硝酸不稳定,进一步分解产生 NO。

化学反应方程式为:



2.4 腌渍液中含糖量对亚硝酸盐含量的影响

根据乳酸菌自身的特征,研究发现腌制蔬菜时,腌渍液含糖量与最终产品中的亚硝酸盐含量有密切的关系。同样,在保持前述几个条件不变的情况下,添加一些糖类物质(如葡萄糖)来改变腌渍液的含糖量。结果表明,加糖量多的样品中亚硝峰出现得较早且峰值较低。因此在腌渍液中根据蔬菜自身含糖量的不同(例如,白菜含糖量为 3%,萝卜 6%)适当地添加一些糖类物质可以取得与改变腌渍液酸度一样的效果^[10]。

2.5 杂菌繁殖与厌氧程度对亚硝酸盐含量的影响

蔬菜腌制中,亚硝酸盐的形成主要是与细菌的还原作用有关,具有硝酸还原酶的细菌是其产生大量亚硝酸盐的一个决定性因素。所以在生产过程中应尽量避免使用不干净的容器、水质、菜株;另一方面,硝酸还原菌的生长需要消耗氧气,属需氧菌,而乳酸菌的生长活动不需要消耗氧气,属厌氧菌,因此保持厌氧环境是降低腌制蔬菜中亚硝酸盐含量的一个重要措施^[11]。

3 预防亚硝酸盐产生的措施

3.1 对原料的选择

选用新鲜成熟的蔬菜做腌制原料,采摘后及时加工,不宜在高温环境中存放蔬菜,特别是不用已发黄的叶菜。腌制原料在加工前要洗干净、晾干。有报道^[12]认为,含有硝酸盐和亚硝酸盐的白菜在室外风吹日晒 24h,其硝酸盐含量降低 84.9%,亚硝酸盐含量降低 99.5%,晾晒 3d 后两者消失殆尽。

3.2 对腌制用水或原料、容器、用具的洗涤用水的要求

腌制用水必须符合饮用水标准,所用容器和用具要杀菌消毒,腌渍液酸度不能太低,以抑制腐败菌的滋生繁殖并且阻止硝酸盐向亚硝酸盐转化以及亚硝酸与胺结合^[13]。

3.3 控制酸度

凡能迅速形成较高酸度的各种措施都能降低产品中的亚硝酸盐的含量,如低盐、高温、厌氧、加酸、加糖等。所以在生产中可以根据条件适当地采取相应的措施。

3.4 推荐食用方法

根据蒲朝文等^[7]研究的结果:亚硝酸盐易溶于水,采用浸泡方法可以很有效的去除腌制蔬菜中的亚硝酸盐含量。所以食用前用开水洗涤,一方面可以减轻咸味,另一方面还可以使其中的亚硝酸盐溶解一部分,食用更安全。

4 降低腌制蔬菜中亚硝酸盐含量的最新技术

4.1 加入抗坏血酸

据庞杰等^[14]所研究的结果,抗坏血酸可以抑制硝酸盐的还原和加速脱氢的生化过程,从而抑制了亚硝酸盐的产生。数据^[15]表明0.01%~0.04%的抗坏血酸对亚硝酸盐的阻断率为16.16%~72.33%。

同时,在腌制蔬菜中加入蒜、姜、葱、辣椒等一些常用调味佐料,可以减少抗坏血酸的损失,从而对控制亚硝酸盐的含量起到一定作用。其机理还须进一步研究^[16]。

4.2 乳酸菌纯种发酵

根据一些报道^[17,18],乳酸菌大多(个别种类如植物乳杆菌在pH6.0以上有些菌株有还原硝酸盐的能力)不能使硝酸盐还原成为亚硝酸盐,因为它们不具备细胞色素氧化酶系统,乳酸菌大多也不具备氨基酸脱羧酶,因而不能产生氨,故在纯培养条件下是不会产生亚硝酸盐和亚硝胺的。此外,乳酸菌在发酵过程中能够产酸、生香、脱臭和改善营养价值,且赋予产品一种特有的风味,具有特殊的抗癌、抗冠心病及调理肠胃等食疗作用。

我国的纯种乳酸菌发酵工业起步较晚,目前主要还局限于乳制品发酵方面,而乳酸菌发酵蔬菜未受到足够的关注。事实上,纯乳酸菌发酵蔬菜,即通过人工接种乳酸菌纯种培养物,能使乳酸菌在发酵过程中一开始就占优势,抑制有害菌引起的异常发酵,从而缩短了发酵周期,维生素不被破坏,亚硝酸盐含量极低,产品风味纯正,香脆鲜嫩,色泽好,酸度适中,纯天然,不使用任何化学添加剂,尤其适合生食,适应当代饮食潮流。

乳酸菌在蔬菜加工储藏中的应用,既可以提高某些蔬菜的营养保健作用,又可以使蔬菜增效增值。虽然从成本的角度考虑,可能比传统加工法要高,但随着社会进步,人们的饮食习惯和内容与科学的结合发展,当今世界食品发展的潮流是营养保健食品,即不仅要具有一般食品的营养和色、香、味,而且还需具有调节人体生理功能的作用。这种蔬菜加工方法的特点正好符合时代的要求。而且纯菌种发酵的亚硝酸盐变化规律更容易掌握,这为工业化生产控制亚硝酸盐的生成提供了依据,所以它的应用一定会有光辉的前景^[19]。

另外,纯种乳酸菌发酵蔬菜的安全性已得到证明。但是考虑到这些研究课题有关的风险(不仅是安全性和效益,还需要大量的投资用来对以下问题进行研究(1)乳酸菌的生理、代谢和遗传特性(2)蔬菜发酵微生物在营养、感官和益生菌特性上的作用等。

4.3 超低盐多种纯种乳酸菌发酵蔬菜技术

由于蔬菜采用传统腌制方法时通常选用食盐浓度为5~10%,这种产品食用过多会对人体某些器官造成永久性损坏。在日本已经出现低盐、有酸、少糖腌制技术。虽然会出现变色、变味、软化、气胀等,但经过一系列的改革后已经有了一套较好的腌制系统。

这种方法就是采用食盐以外的物质(如氯化钙、氯化钾等)来代替大部分食盐,选育出优良的微生物纯种,人为创造最适的生长条件,加强乳酸发酵作用,以达到既抑制了有害微生物的入侵活动又实现了快速发酵腌制的目的^[20]。可以说这是纯种乳酸菌发酵技术的进一步发展。与传统腌制蔬菜方法相比,

超低盐的发酵性蔬菜可以任意调配成各种宜人的味道,如密封袋装产品可调配成酸甜味、鲜咸味、甜辣味等等。作为工业化生产,剩下的蔬菜汁液还可以调配成蔬菜汁乳酸饮料,既解决了综合利用问题,又增添了一个新型产品^[21, 22]。

参考文献：

- [1] 吴正奇, 凌秀菊. 酱腌菜生产过程中亚硝酸盐和亚硝胺的产生与预防[J]. 中国调味品, 1996(8):7-12.
- [2] 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, 1999, 7(5):1-13.
- [3] Inden H, Kawano Y, Kodama Y, *et al.*. Examination of dietary recommendations for salt-cured, smoked, and nitrite-preserved foods[J]. CAST Issue Paper No. 8, 1997, 11.
- [4] 贾琦, 叶秀莲, 杨成根. 不同处理对常见叶菜中亚硝酸盐含量的影响[J]. 江苏农学院学报, 1997, 18(2):94-96.
- [5] 张丽华, 王文正, 黎秀卿, 等. 蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐含量分析与评价[J]. 食品研究与开发, 2000, 21(3):44-45.
- [6] 张善生. 中国酱腌菜[M]. 北京: 中国商业出版社, 1994.
- [7] 蒲朝文, 夏传福, 谢朝怀, 等. 酱腌菜腌制过程中亚硝酸盐含量动态变化及消除措施的研究[J]. 卫生研究, 2001, 30(6):352-354.
- [8] 梁新红. 酸白菜腌制中亚硝酸盐的动态观察研究[J]. 江苏调味副食品, 2001(1):12-13.
- [9] 郑桂富, 许晖. 亚硝酸盐在雪里蕻腌制过程中生成规律的研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2000, 33(3):85-87.
- [10] 李基银. 蔬菜腌渍过程亚硝酸盐生成规律与危害防治[J]. 食品科学, 1998(3):1-6.
- [11] 施安辉, 周波. 蔬菜传统腌制发酵工艺过程中微生物生态学的意义[J]. 中国调味品, 2002(5):11-15.
- [12] 王坤范. 蔬菜腌制产品的食用安全性[J]. 中国食品工业, 1996(2):28-29.
- [13] 晋夫广. 蔬菜腌制工艺的探讨[J]. 中国调味品, 1996(7):26-27.
- [14] 庞杰, 石雁. 抗坏血酸对酱菜亚硝酸盐含量的影响[J]. 中国果菜, 2000(5):27.
- [15] 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.
- [16] 赵红, 王允滋. 蒜、姜、葱、辣椒对咸菜腌制中亚硝酸盐、维生素C含量的影响[J]. 医学理论与实践, 1996(12):532-533.
- [17] 张洁, 贾树彪. 乳酸菌在蔬菜加工中的应用[J]. 中国调味品, 1998(3):7-9.
- [18] Gierschner K, Hammes W P. Microbiological removal of nitrites from vegetable juices and other liquid vegetable products[J]. *Fluessiges Obst*, 58(5):236-239.
- [19] 张华. 乳酸菌在蔬菜加工贮存中的作用[J]. 辽宁农业科学, 1997(5):44-45.
- [20] Yamani M I, Hammouh F G, Humeid M A, *et al.*. Production of fermented cucumbers and turnips with reduced levels of sodium chloride[J]. *Tropical Science*, 39(4):233-237.
- [21] 陈惠音, 杨汝德. 超低盐多菌种快速发酵腌菜技术[J]. 食品科学, 1994(5):18-22.
- [22] 李金红. 低盐软包装酱腌菜生产工艺[J]. 江苏调味副食品, 2002, 75, 12-13.