

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2019.05.009

文章编号:2095-6002(2019)05-0072-05

引用格式:杨慧娟,谭芦兰,唐宏刚,等.肉制品中亚硝胺控制的研究进展[J].食品科学技术学报,2019,37(5):72-76.



YANG Huijuan, TAN Lulan, TANG Honggang, et al. Review on progress of control of nitrosamines in meat products[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 37(5): 72-76.

肉制品中亚硝胺控制的研究进展

杨慧娟, 谭芦兰, 唐宏刚, 肖朝耿, 叶梦迪, 谌迪, 卢文静, 陈黎洪*

(浙江省农业科学院 食品科学研究所, 浙江 杭州 320021)

摘要:亚硝胺是一类危害性极高的化学致癌物,其中常见的有二甲基亚硝胺、二乙基亚硝胺、亚硝基吡咯烷、亚硝基哌啶和亚硝基二丁胺等,在肉制品加工过程中极易生成。本文阐述了亚硝胺的形成机理、对人体的危害以及肉制品中影响亚硝胺形成的因素 pH 值、温度、食品添加剂、组织成分和微生物等。并对亚硝胺控制的研究现状进行了综述,从减少前体物的摄入(控制亚硝酸盐、生物胺的用量)、亚硝胺形成的阻断及亚硝胺分解的促进(辐照降解和生物降解)等3方面进行阐述。目前对肉制品中亚硝胺的控制已经进行了一定的研究,主要从阻来源、促去路2方面进行,这为实际生产中亚硝胺的控制提供一定的参考价值,而关于利用多种方法相结合来减少亚硝胺含量的方式探究需展开更多的研究。

关键词:肉制品;亚硝胺;控制;形成机理;危害

中图分类号: TS251.5

文献标志码: A

目前,亚硝胺(nitrosamine)是已知的最具危害性的化合物之一,是世界公认的强致癌物之一,长期或一次大量摄入会引发肿瘤。亚硝胺急性中毒表现在一次或多次摄入含过量亚硝胺的食物之后,出现肝脏受损、血小板破坏和严重的全身中毒。以二甲基亚硝胺(nitrosodimethylamine, NDMA)的动物急性毒性试验为例,大鼠的半数致死量(LD₅₀)为24~40 mg/kg。根据相关研究数据,如果儿童一次摄入NDMA 300 mg、成人摄入1 200 mg,则可导致死亡^[1]。长期食用含亚硝胺类化合物的食品,会发生以肝硬化为主的慢性中毒。亚硝胺还可通过血胎屏障传递给婴儿,对下一代产生危害。

1 亚硝胺的形成机理及危害

1.1 形成机理

研究发现亚硝胺化合物主要是由二级胺在酸性

条件下与亚硝酸经亚硝基化生成,亚硝化机理见图1。

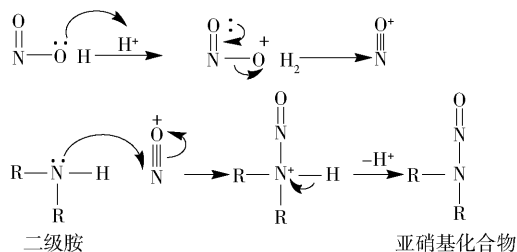


图1 亚硝胺的形成机理

Fig. 1 Formation mechanism of nitrosamines

1.2 危害

国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)在1978年评估了亚硝胺的致癌性,认为亚硝基二乙胺(diethylnitrosamine, NDEA)、NDMA是致癌性很强的物质,亚硝基吡咯烷(nitrosopyrrolidine, NPYR)、亚硝基哌啶(nitrosopiperidine, NPIP)和亚硝基二丁胺(nitrosodibutyl-

收稿日期:2018-06-01

基金项目:国家蛋鸡产业技术体系岗位科学家项目(CARS-40-K26);国际合作项目(2014DFR31100)。

第一作者:杨慧娟,女,助理研究员,博士,主要从事畜产品加工技术方面的研究。

*通信作者:陈黎洪,男,研究员,主要从事畜产品加工技术方面的研究。

amine, NDBA) 等被列为一般致癌性物质^[2], 一些亚硝胺类化合物的急性毒性及限量标准见表 1。

表 1 一些亚硝胺类化合物的急性毒性及限量标准
Tab. 1 Acute toxicity of some nitrosamines and limit standard in food

化合物	LD ₅₀ /(mg·kg ⁻¹)	易引发的疾病	限量标准
二甲基亚硝胺 (NDMN)	27 ~ 41	肝癌、鼻窦癌	ω(海产品) ≤4 μg/kg; ω(肉制品) ≤3 μg/kg
二乙基亚硝胺 (NDEA)	216 ~ 280	肝癌、鼻窦癌	ω(海产品) ≤7 μg/kg; ω(肉制品) ≤5 μg/kg
亚硝基吡咯烷 (NPYR)	900	肝癌	
亚硝基哌啶 (NPIP)	200	食管癌	
亚硝基二丁胺 (NDBA)	1 200		

2 肉制品中影响亚硝胺形成的因素

2.1 pH 值的影响

亚硝酸盐不能直接与胺类物质发生反应。在 H⁺ 存在的条件下, 亚硝酸盐与 H⁺ 反应生成亚硝酸, 进而分解产生 N₂O₃ 后, 才能与胺类物质反应生成亚硝胺。而 pH 值过低又会抑制硝酸盐还原菌的活性, 使人体摄入的硝酸盐几乎不能转化为亚硝酸盐。同时胺类物质在高浓度的 H⁺ 条件下发生质子化, 影响亚硝胺的合成。当 pH 值过高时, 亚硝酸盐的转化受到抑制, 亚硝胺的合成也会受到阻断。尹立辉等^[3] 研究发现 pH 值对 NDMA 影响显著, NDMA 的浓度在 pH 值较低时呈现缓慢上升的趋势, 并在 pH 值为 3.0 时达到最大值 52.2 μg/mL, 然后迅速下降, 在 pH 值为 5.0 时, NDMA 浓度降幅高达 96.4%。

2.2 温度的影响

亚硝胺的合成速率与温度有显著关系。在孙敬^[4] 对蒸煮火腿中亚硝胺形成的影响因素的研究中发现, 在蒸煮过程中较低的温度范围 (50 ~ 60 ℃) 内 NDEA 形成量小于 1 μg/kg, 并且与 NaNO₂ 添加量无关。当温度高于 60 ℃, NDEA 的形成量随温度的升高表现出显著升高的趋势, 并且与 NaNO₂ 的添加量密切相关。Yurchenko 等^[5] 研究表明加热过程中挥发性亚硝胺含量会显著增加, 当肉制品经油炸处理后 NDMA 和 NPYR 含量明显上升。这可能与加热过程中蛋白质降解产生的二级胺增加有关。

2.3 食品添加剂的影响

在肉制品加工中, 常用的对亚硝胺形成有影响的添加剂主要有硝酸盐及亚硝酸盐、多聚磷酸钠、抗坏血酸钠及蔗糖等。肉制品在加工过程中, 为了获得风味、色泽及良好的保藏性能, 往往加入硝酸盐和

亚硝酸盐等添加剂。研究表明, 亚硝酸盐添加量的提高会导致对应的亚硝胺的生成量显著升高。但由于目前没有较好的替代品, 硝酸盐与亚硝酸盐仍允许限量使用。研究发现抗坏血酸、维生素 E、山梨酸、没食子酸、单宁酸、植物多酚等天然成分对亚硝胺的形成具有明显的阻断作用^[6]。

2.4 组织成分的影响

动物性食品中的蛋白质在采用油煎、油炸等加工方式时会产生大量的胺类物质, 当鱼肉、禽肉腐败变质时, 蛋白质也会分解产生大量胺类物质, 为亚硝酸的亚硝基化提供丰富的前体物。研究发现, 脂肪氧化产生的丙二醛以及游离脂肪酸释放的自由基能促进亚硝胺的形成。高媛媛等^[7] 研究了添加脂肪的种类和比例对炸鱼丸品质及亚硝胺含量的影响中发现, 低加油量 (φ ≤ 10%), 有利于降低硫代巴比妥酸反应物 (TBARS 值) 和亚硝酸盐残留量。

2.5 微生物的影响

实验表明, 肠杆菌属和厌氧芽孢杆菌属细菌具有合成亚硝胺的能力, 而一些细菌能够促进亚硝胺的形成。青霉菌及根霉菌属在亚硝胺的合成反应中具有生物催化作用, 硝酸盐还原菌能使人体摄入的硝酸盐转化为亚硝酸盐从而促进亚硝胺的合成。某些特定的细菌还能促使蛋白质降解, 产生一种促进亚硝基化反应的酶并形成稳定反应的酸性环境^[8]。

3 亚硝胺控制的研究现状

针对肉制品中亚硝胺含量的控制, 目前主要是从抑制亚硝胺的形成、促进亚硝胺的分解以及减少亚硝胺及其前体物的摄入等几个方面进行研究^[9], 见表 2。其中关于添加天然外源性物质从而阻断 N-亚硝胺的形成的研究较多。

表 2 控制肉制品中亚硝胺形成的措施
Tab.2 Measures of control of nitrosamines in meat products

控制研究方向	控制亚硝胺的措施
控制前体物的形成	控制亚硝酸盐的形成:通过葡萄糖源花色苷、乳酸菌、竹叶抗氧化物等的清除作用,戊糖乳杆菌、红曲色素等用于发色的替代物,抑菌乳链球菌素、山梨酸钾、次磷酸盐等用于抑菌的替代物
	控制生物胺的形成:生产条件的控制(原材料及加工环境卫生、pH 值、温度、含盐度等),乳酸片球菌、植物乳杆菌、戊糖片球菌等的降解作用,高压、冷冻、辐照、真空包装等加工工艺
阻断亚硝胺的形成	通过天然阻断剂控制:维生素(维生素 C、维生素 E、异抗坏血酸),酚类(茶多酚、咖啡酸、单宁酸),香辛料类(肉桂提取物、迷迭香提取物、八角精油、丁香精油、大蒜提取物),天然果蔬类(葡萄籽提取物),黄酮类,醌类,巯基类等
亚硝胺的降解	通过辐射降解: ⁶⁰ Co 照射、紫外辐照、 γ -辐照等
	通过微生物降解:植物乳杆菌、肠膜明串珠菌、戊糖片球菌、弯曲乳杆菌、戊糖乳杆菌、嗜酸乳杆菌、清酒乳杆菌和连香树红球菌等

3.1 减少亚硝胺前体物的摄入

3.1.1 控制亚硝酸盐的用量

硝酸盐和亚硝酸盐多用做腌制肉制品的发色剂及防腐剂,起到发色、抑菌、赋予食品特殊风味及抗氧化的作用。目前尚未找到较优质的替代物,故仍允许限量使用。对于亚硝酸盐的控制除了应严格遵循国家标准的添加及残留量外,还应致力于能部分替代亚硝酸盐功能的替代物的研究。

解万翠等^[10]在关于安全发色剂的研究中,以猪血细胞为原料,制备出一种安全、稳定、赋色效果良好的发色剂——亚硝基血红蛋白,可减少亚硝酸钠的使用量。王柏琴等^[11]研究了红曲色素、乳酸链球菌和山梨酸钾 3 种物质对肉毒梭状芽孢杆菌的抑制作用,并与亚硝酸钠的抑制作用进行对比,结果表明其抑制作用效果较亚硝酸钠好,故可作为亚硝酸盐的替代物,减少亚硝酸盐的使用量。

3.1.2 生物胺的控制

采用外源添加生物胺的方法,探究生物胺对发酵香肠中 NDEA 的形成及亚硝酸盐残留量的影响。结果表明,腐胺、尸胺可使得亚硝酸盐残留的减少,说明这 2 种生物胺可能参与了亚硝基化反应,形成了不同种类的亚硝胺^[12]。在肉制品中,氨基酸脱羧酶对氨基酸进行脱羧作用生成生物胺,故可通过控制产酶微生物的生长繁殖来实现对生物胺含量的控制^[13]。在加工过程中应严格控制原料的新鲜度及加工的环境卫生、优化温度、pH 值、渗透压、水分活度等条件并添加对生物胺形成具有抑制作用的菌种及添加剂。此外,研究证明,真空包装、高压、辐照、冷冻等技术对生物胺的含量也有降低作用。

3.2 亚硝胺形成的阻断

应用阻断剂阻断亚硝胺形成是控制肉制品中亚

硝胺含量的重要措施,国内外学者在这方面进行了大量研究,目前已经发现的阻断剂包括维生素类、黄酮类、酚类、醌类、巯基类、香辛料类等^[14]。孙钦秀等^[15]研究维生素 E 对哈尔滨风干肠中亚硝胺的影响中发现,添加维生素 E 的风干肠中的 NDEA、NPIP、NDPA、NDBA 含量较对照组显著降低,证明维生素 E 对亚硝胺的形成具有显著抑制作用。王永丽^[16]研究发现,植物多酚可以降低亚硝酸盐的含量,抑制亚硝基化,控制 NDMA 的形成。在干腌培根的加工及储藏过程中,茶多酚处理的样品较对照组 NDMA 下降 56.3%。对于腊肠中亚硝胺的形成及香辛料对其阻断作用中发现,八角和丁香的阻断效果与添加量呈现正相关的趋势,在加入 φ 为 5% 的八角萃取液时,对 NDMA 生成的抑制效应高达 93%。邢必亮等^[17]在利用维生素 E、维生素 C、茶多酚等物质降低腌肉中 NDMA 的研究中同样印证了维生素及酚类对亚硝胺的阻断作用。

3.3 亚硝胺分解的促进

3.3.1 辐照降解

辐照对亚硝胺具有一定的降解作用^[18-19]。胡继繁等^[20]研究发现,虾皮经⁶⁰Co 照射 10 和 20 kGy 后,NDMA 含量由 54.6 kg/mg 分别降至 8.8 kg/mg 和 1.9 kg/mg,抑制效应分别达 83.9% 和 96.6%。目前辐照技术较多运用于食品的冷杀菌,而较少运用于亚硝胺的降解,其降解机理尚未清楚,因此利用辐照技术降低亚硝胺还有待研究。

3.3.2 生物降解

利用生物降解肉制品中的亚硝胺是目前的研究热点。刘法佳^[21]针对传统咸鱼筛选出植物乳杆菌、肠膜串珠菌、戊糖片球菌等 3 种菌株,可将亚硝胺的前体物亚硝酸盐的降解率在 72 h 后分别达到

96.2%、91.2%和85.6%,对亚硝胺的形成有明显抑制作用。李木子^[22]探讨了弯曲乳杆菌在整个发酵期间对风干肠中亚硝胺的降解作用,研究发现弯曲乳杆菌能有效降低NDEA、NDPA、亚硝基二苯胺(nitrosodiphenylamine, NdpHA)和NPIP的含量,且对NDPA的降解效果最好,在发酵9D后与对照组相比,NDPA降低了21.48%。

4 展 望

目前对肉制品中亚硝胺的控制已经进行了一定的研究,主要从阻来源、促去路2方面进行。阻来源主要包括减少前提物的摄入及应用阻断剂阻断亚硝胺合成2方面。促去路包括辐照降解和生物降解两种。目前研究主要集中在应用植物中天然成分阻断亚硝胺的合成,而对亚硝胺分解的促进研究较少。辐照降解及微生物降解较天然阻断剂而言成本更为低廉,可以加强此方面的研究。此外,还可以利用多种方法相结合来减少亚硝胺含量。

参考文献:

- [1] 汤林虹,田应华. 亚硝胺类化合物的危害及控制[J]. 肉品卫生, 2000(4):10-11.
TANG L H, TIAN Y H. The hazards and control of N-nitrosamines [J]. Meat Hygiene, 2000(4):10-11.
- [2] FISHBEIN L. Overview of some aspects of occurrence, formation and analysis of nitrosamines[J]. Science of the Total Environment, 1979, 13(3):157-188.
- [3] 尹立辉,马丽珍. 反应条件对N-亚硝基二甲胺生成影响的研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(7):457-460.
YIN L H, MA L Z. Research of reaction conditions effect on concentration of N-nitrosodimethylamine[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(7):457-460.
- [4] 孙敬. 蒸煮火腿中亚硝胺形成影响因素的研究[D]. 无锡:江南大学, 2008.
SUN J. Study on influence factors of N-nitrosamine formation in cooked ham [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [5] YURCHENKO S, MOLDER U. The occurrence of volatile N-nitrosamines in Estonian meat products [J]. Food Chemistry, 2007, 99(4):1713-1721.
- [6] 王永丽. 植物多酚及盐替代对干腌培根生物胺及亚硝胺调控机制研究[D]. 南京:南京农业大学, 2015.
WANG Y L. The regulation mechanism of plant polyphenols and sodium replacement on biogenic amines and ni-

trosamines formation of bacon[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.

- [7] 高媛媛,周晓璐,王蕊,等. 添加脂肪的种类和比例对炸鱼丸品质及N-亚硝胺含量的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(20):154-159.
GAO Y Y, ZHOU X L, WANG R, et al. Effect of fat types and proportions on the quality and N-nitrosamine content of fried fish ball [J]. Science and Technology Food Industry, 2016, 37(20):154-159.
- [8] 唐爱明. 乳酸菌降解肉制品中亚硝酸盐机理及菌株筛选研究[D]. 长沙:湖南农业大学, 2004.
TANG A M. Lactic acid bacteria degrade nitrite mechanism in fermented meat products and study on screening of fine strains [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2004.
- [9] 王文勇,张英慧,赖长生. 肉及肉制品中亚硝胺的研究进展[J]. 肉类工业, 2017(4):49-53.
WANG W Y, ZHANG Y H, LAI C S. Research progress on nitrosamine in meat and meat products [J]. Meat Industry, 2017(4):49-53.
- [10] 解万翠,陆晓滨,赵爱菊,等. 安全发色剂的研制[J]. 肉类工业, 2002(9):26-28.
XIE W C, LU X B, ZHAO A J, et al. Development of safety colorant [J]. Meat Industry, 2002(9):26-28.
- [11] 王柏琴,杨洁彬,刘克. 红曲色素、乳酸链球菌素、山梨酸钾对肉毒梭状芽孢杆菌的抑制研究[J]. 食品与发酵工业, 1995(6):29-32.
WANG B Q, YANG J B, LIU K. Inhibitory study of monascorubin, nisin and potassium sorbate in erythrocyte streptomycin on clostridium botulinum [J]. Food and Fermentation Industry, 1995(6):29-32.
- [12] 许伟. 原料鲜度及发酵条件对香肠中亚硝酸盐和亚硝胺变化规律的影响[D]. 无锡:江南大学, 2012.
XU W. Effects of raw material freshness and fermentation conditions on changes of nitrite and N-nitrosamines in fermented sausages [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
- [13] 黄智,程伟伟,张大磊,等. 肉制品中亚硝胺形成影响因素和控制措施研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(21):372-376.
HUANG Z, CHENG W W, ZHANG D L, et al. Research progress in impact factors and control technology of ntrosamines in meat products [J]. Science and Technology Food Industry, 2016, 37(21):372-376.
- [14] MERGENS W J, KAMM J J, NEWMARK H L, et al. Alpha-tocopherol: uses in preventing nitrosamine formation [J]. 1978, 4(19):199-212.

- [15] 孙钦秀, 董福家, 孔保华, 等. 添加亚硝酸钠和维生素 E 对哈尔滨风干肠中亚硝胺的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(12):296–301.
SUN Q X, DONG F J, KONG B H, et al. Influence of sodium nitrite and vitamin E addition on the nitrosamine in Harbin dry sausage[J]. Science and Technology Food Industry, 2015, 36(12):296–301.
- [16] 王永丽. 植物多酚及盐替代对干腌培根生物胺及亚硝胺调控机制研究[D]. 南京:南京农业大学, 2015.
WANG Y L. The regulation mechanism of plant polyphenols and sodium replacement on biogenic amines and nitrosamines formation of bacon[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.
- [17] 邢必亮, 徐幸莲. 降低腌肉亚硝胺含量的复合抗氧化剂研究[J]. 食品科学, 2011, 32(1):104–107.
XING B L, XU X L. Effect of simultaneous addition of vitamins C and E and tea polyphenols on N-nitrosodimethylamine residue in salted pork[J]. Food Science, 2011, 32(1):104–107.
- [18] BYUN M W, AHN H J, KIM J H, et al. Determination of volatile N-nitrosamines in irradiated fermented sausage by gas chromatography coupled to a thermal energy analyzer[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1054(1/2):403–407.
- [19] AHN H J, YOON H S, RHEE M S, et al. Application of gamma irradiation on breakdown of hazardous volatile N-nitrosamines[J]. Journal of Food Science, 2010, 67(2):596–599.
- [20] 胡继繁, 何英强, 宋圃菊. ^{60}Co 辐射降低海产食品中亚硝胺及前体物的研究[J]. 北京大学学报(医学版), 1987(5):309–311.
HU J F, HE Y Q, SONG P J. Elimination of N-nitrosamines and their precursors in some foods by ^{60}Co -ray irradiation[J]. Department of Nutrition and Food Hygiene, 1987(5):309–311.
- [21] 刘法佳. 咸鱼中降解亚硝酸盐乳酸菌的分离筛选及应用研究[D]. 湛江:广东海洋大学, 2012.
LIU F J. Isolation, screening and application of nitrite-degrading lactic acid bacteria from salted fish[D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2012.
- [22] 李木子. 微生物发酵技术降低风干肠中亚硝胺的研究[D]. 长春:东北农业大学, 2015.
LI M Z. Degradation of nitrosamines in Harbin dry sausages by microbial fermentation[D]. Changchun: Northeast Agricultural University, 2015.

Review on Progress of Control of Nitrosamines in Meat Products

YANG Huijuan, TAN Lulan, TANG Honggang, XIAO Chaogeng, YE Mengdi, CHEN Di,
LU Wenjing, CHEN Lihong*

(Institute of Food Science, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 320021, China)

Abstract: Nitrosamines are a type of highly hazardous chemical carcinogens that are easily generated during the processing of meat products. The most common of these are nitrosodimethylamine, diethyl nitrosamine, nitrosopyrrolidine, nitrosopiperidine and nitrosodibutylamine. This article describes the formation mechanism of nitrosamines, the harm to human body and the factors that affect the formation of nitrosamines in meat products, including pH, temperature, food additives, tissue element and microorganisms, ect. And it also summarizes the research status of nitrosamine control on the basis of reducing the intake of precursors(control the use of nitrite and biogenic amines), blocking the formation of nitrosamine, and promoting the decomposition of nitrosamine (irradiation degradation and biodegradation). At present, controls of nitrosamines in meat products has been studied to some extent, which are blocking the source and promoting the way to provide some reference value for the control of nitrosamines in actual production. However, more studies are needed to explore ways to combine multiple methods to reduce the content of nitrosamines.

Keywords: meat product; nitrosamines; control; formation mechanism; hazard

(责任编辑:李 宁)