

腌制水产品中N-亚硝基化合物的研究进展

樊丽琴^{1,2}, 杨贤庆^{1,*}, 陈胜军¹, 李来好¹, 吴燕燕¹

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 广东广州 510300;

2. 广东海洋大学, 广东湛江 524025)

摘要: N-亚硝基化合物是一类很强的致癌性物质, 抑制其形成对保障食品安全非常重要。本文主要以腌制水产品的安全性为出发点, 概述了 N-亚硝基化合物的危害性、形成、检测方法以及预防控制措施。

关键词: N-亚硝基化合物, 危害性, 检测方法, 控制技术

Research progress on N-nitroso-compounds in salted aquatic products

FAN Li-qin^{1,2}, YANG Xian-qing^{1,*}, CHEN Sheng-jun¹, LI Lai-hao¹, WU Yan-yan¹

(1. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China;

2. Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524025, China)

Abstract: N-nitroso-compounds are a group of carcinogens, it is necessary to restrain them to ensure food safety. Taking the security of salted aquatic products as starting point, the harmfulness, formation, detection method and prevention control measure of N-nitroso-compounds were summed up in this paper.

Key words: N-nitroso-compounds; harmfulness; detection method; control technology

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)05-0360-04

腌制水产品是一种传统的加工保藏产品, 其风味独特, 深受大众的青睞。随着消费者食品安全意识的提高, 其安全性问题也受到人们的关注。针对南方鼻咽癌和胃癌发病率较高的现象, 许多学者对某些地区的海产品进行了硝酸盐、亚硝酸盐、亚硝胺的含量调查, 结果从腌制水产食品中检测到了不同水平的致癌物质亚硝胺, 其中以挥发性二甲基亚硝胺最为常见。近年来, 一些食品中含有亚硝基化合物已经引起了国内外科学家的极大关注, 对肉类、腌菜、烟草、啤酒中的亚硝基化合物进行了研究, 而国内外对于腌制水产品中亚硝基化合物的研究报道比较少。本文对亚硝基化合物的性质以及腌制水产品中 N-亚硝基化合物的形成机理及控制技术等进行概述。

1 N-亚硝基化合物的性质及危害性

N-亚硝基化合物是一类含有-N-N=O 基的化合物, 根据其化学结构可分为 N-亚硝胺、N-亚硝酰胺两大类。N-亚硝胺类较 N-亚硝酰胺类稳定, 二者在紫外线照射下皆可发生分解反应。N-亚硝胺是世界公认的三大致癌物质之一, 亚硝胺由于分子量不同, 表现为蒸汽压大小不同, 能够被水蒸气蒸馏出来并不经生化直接由气相色谱测定的为挥发性亚硝

胺, 否则称为非挥发性亚硝胺。低分子量的 N-亚硝胺在常温下为黄色油状液体, 高分子量的 N-亚硝胺多为固体, 由于有-N-N=O 基对光的吸收, 多数为黄色。除二甲基亚硝胺可溶于水及有机溶剂外, 其它则不能溶于水, 只能溶于有机溶剂。在通常情况下, N-亚硝胺化学性质相对稳定, 不易水解, 在中性和碱性环境中较稳定, 在特定条件下也发生水解、加成、还原、氧化等反应。

据报道, N-亚硝酰胺可直接诱发癌变, 而 N-亚硝胺则需在体内经过一个活化过程后引起癌变。已发现的亚硝胺中 90% 左右可以诱发动物的不同器官的肿瘤, 具有致癌性, 且其致癌性具有明显的亲器官性, 如二甲基、二乙基、二丙基、二丁基亚硝胺经口摄入可引起肝癌; 二乙基亚硝胺还可引起肾癌、食管癌; 二丁基亚硝胺可引起膀胱癌。由于能引起各种动物器官和组织肿瘤, 很难认为人类能例外。尽管目前对 N-亚硝基化合物是否对人类有致癌性尚无定论, 但对某些地区与国家的流行病学资料的分析, 表明人类某些癌症可能与之有关^[1]。另外, N-亚硝基化合物还具有急性毒性、致畸性、致突变性^[2,3]。

2 腌制水产品中 N-亚硝基化合物的含量

一般新鲜鱼类等水产品中仅含有少量的胺类, 但进行腌制、烘烤、油煎烹调等加工处理或者腐烂变质时, 这些含蛋白质丰富的食物便分解出较多的胺类化合物, 在亚硝化试剂存在时即可生成亚硝胺。经油煎后, 其亚硝基化合物可增加约 10 μg; 鱼类食品中, 尤其以粗盐腌或以亚硝酸盐作为保藏剂者, 其含量可高达约 10~100 μg/kg^[4]。长期以来, 一些学者对

收稿日期: 2008-06-30 * 通讯联系人

作者简介: 樊丽琴(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品质量与安全。

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2007TS11)。

表1 腌制咸鱼中N-二甲基亚硝胺的含量

品名	产地	N-二甲基亚硝胺(NDMA) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	品名	产地	N-二甲基亚硝胺(NDMA) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
咸黄花鱼干	平潭	1.83	咸带鱼	霞埔	2.76
咸小黄花鱼干	长乐	0.44	咸白赤鱼	长乐	0.32
咸小黄花鱼干	长乐	0.44	咸白赤鱼	霞埔	0.12
咸带鱼	长乐	0.28	咸吧唧鱼	长乐	0.56
咸带鱼	长乐	0.32	咸吧唧鱼	连江	0.56
咸带鱼	连江	0.40	咸吧唧鱼	连江	0.44
咸带鱼	连江	0.36	咸河豚鱼	连江	0.32

表2 鱼制品中N-亚硝胺含量分析结果

产品	加工方式	样品数量	N-亚硝胺的平均浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$, n=3)					五种N-亚硝胺的总量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			NDMA	NDEA	NPYR	NPIP	NDBA	
鲱鱼	煎鱼	10	1.99	0.22	4.19	2.90	0.32	9.62
鲱鱼	咸鱼	12	1.20	0.17	0.91	0.42	0.24	2.94
三文鱼	咸鱼	10	0.92	0.13	0.73	0.71	0.34	2.83
鲑鱼	咸鱼	12	0.84	0.18	1.60	0.89	0.19	3.70
鲱鱼	腌鱼	10	1.12	0.50	2.10	1.30	0.35	5.37
拟鲤	咸干鱼	10	0.83	0.22	1.62	0.92	0.22	3.81

腌制水产品中可能存在的致癌物进行了很多调查研究。蔡一新^[5]等对腌制咸鱼和风干海产品34份样品进行检测,均检出N-二甲基亚硝胺(NDMA),含量范围0.12~1.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$,见表1。我国GB 2762-2005^[6]规定了食品中亚硝胺的限量标准,其中海产品中N-二甲基亚硝胺 $\leq 4\mu\text{g}/\text{kg}$,N-二乙基亚硝胺 $\leq 7\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

S.Yurchenko^[7]等在2001~2005年期间对不同鱼制品中五种N-亚硝基化合物进行了检测,分别为:N-二甲基亚硝胺(NDMA)、N-二乙基亚硝胺(NDEA)、N-亚硝基吡咯烷(NPYR)、N-亚硝基哌啶(NPIP)、N-二丁基亚硝胺(NDBA)。结果显示,在油炸和腌制鱼中亚硝胺含量较高,其次是咸鱼和咸干鱼。不同种类的咸鱼中亚硝胺含量有所不同,可能与胺浓度有关,见表2。

3 N-亚硝基化合物的形成

研究表明,鱼类、肉类、蔬菜类等食品中含有较多的N-亚硝基化合物^[8,9],主要由前体物质亚硝酸盐及胺或酰胺经亚硝化反应化合形成。在酸性环境中,亚硝酸盐转变成成为亚硝酸,进一步转变为活性亚硝化剂,它们与二级胺或酰胺发生亚硝化反应生成N-亚硝基化合物。

3.1 影响N-亚硝基化合物合成的因素

影响亚硝基化合物形成的因素主要有三个方面:第一,反应物浓度:N-亚硝基类化合物的形成随着前体物质浓度和亚硝基化剂浓度的提高而加快;第二,胺的种类:过去认为,仲胺的反应速度最快,伯胺和叔胺很难反应,但近年来证实,在硫氰酸根存在的条件下,伯胺和叔胺亚硝基化反应速度也很快。由于人的唾液中含有大量的硫氰酸根,所以这条途径很受关注。此外,海产鱼贝类体内由于微生物作用而含有较多三甲胺及其氧化物,也能发生亚硝基化反应,生成二甲基亚硝胺;第三,pH:通常在酸性条件下,最容易发生亚硝基化反应,例如仲胺的亚硝基化,最适pH为2.5~3.4^[10]。

3.2 N-亚硝基化合物的形成机理研究

腌制鱼类中常常含有亚硝基类化合物,新鲜的鱼类不含有挥发性的N-亚硝基化合物。主要是鱼在腌制时已经不新鲜,鱼肉蛋白质分解产生大量的胺类物质,而腌制时所用粗盐中含有杂质亚硝酸盐,在适宜的条件下,胺类与亚硝酸盐反应,导致腌制食品中含有较多的亚硝基类化合物,有时可高达100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

目前,体外模拟腌肉制品中亚硝胺形成条件及机理已有研究,实验主要是在试管里以肉蛋白提取液作为基质模拟腌肉体系,找出影响亚硝胺形成的外界因素,大致考察各条件的作用范围,对亚硝胺的形成机理做初步研究。结果显示,初步推断出亚硝胺主要是在烤制的终止阶段形成,并且温度越高,时间越长,其生成量越大。其中,温度为影响亚硝胺形成的最重要因素,这可能是由于随着温度的不断提高,肉中的蛋白质易于转化为胺类物质。使得形成亚硝胺的前体物质增加,故形成的亚硝胺含量有所加大。对于体系的pH这一影响因素,通过分析可以看出,这一因素和亚硝胺的形成关系不大,在加工过程中可不予以考虑^[11]。

而腌制水产品中N-亚硝基化合物的形成条件、形成过程、形成机理尚未完全明确,因此,腌制水产品中N-亚硝基化合物的形成有待于我们进一步研究。通过对原料鱼等的N-亚硝基化合物及其前体物质的本底含量分析,分别研究不同的腌制方法下,腌制盐度、温度、pH、时间对腌制产品的硝酸盐、亚硝酸盐、N-亚硝基化合物的影响,利用微生物检测技术分析嗜盐菌和金黄色葡萄球菌等微生物指标的变化,利用生物化学和酶工程技术分析鱼肉中内源酶的变化,分析三甲胺类物质的变化,确定N-亚硝基化合物的形成机理。

4 N-亚硝基化合物的检测方法

由于N-亚硝基化合物具有强致癌性,而且其中的N-二甲基亚硝胺(NDMA)是最具有毒性的挥发

性 N-亚硝基化合物,许多国家都有 NDMA 限量规定。因此,食品挥发性亚硝基化合物的测定方法研究的比较多且较成熟,但其含量在总亚硝基化合物(TNOC)中的比例很小。食品中非挥发性亚硝基化合物种类多、含量高,但净化分离难、不稳定,非挥发性的亚硝胺的分析比较困难,测定时定义为外观的总 N-亚硝基化合物,因而,对其测定方法研究的也不是很多,绝大多数尚无理想的测定方法^[12]。

目前,食品中挥发性胺的检测方法有热能分析仪与气相色谱仪或高效液相色谱仪联用法、气质联用(GC-MS)法^[13]、气相色谱氮磷检测器(GC-NPD)法^[14],这些方法都能取得令人满意的效果,但由于热能分析仪和氮-磷检测器价格昂贵且专用性强,一般实验室很难配备。于是,利用配备 FID 检测器的毛细管气相色谱仪对测定冷却猪肉中的 N-亚硝基二乙胺含量的测定条件进行了优化,得出了较满意的测定结果。另外,还有测定 N-亚硝基化合物的分光光度法。这些方法主要集中在对啤酒、酱油、香肠、冷却猪肉等其中的挥发性亚硝胺的检测或总 N-亚硝基化合物的检测^[15-21]。

5 N-亚硝基化合物的控制措施

为了人类的健康着想,为了增强我国的出口贸易总量,突破现有的技术壁垒,一定要做好预防控制措施。基于我们对咸鱼中 N-亚硝基化合物的控制技术,主要可以从以下几方面入手:a.限制硝酸盐和亚硝酸盐的含量。N-亚硝基化合物生成的量与硝酸盐、亚硝酸盐的含量有一定的相关性,这已被国内外一些流行病学调查所证实^[22,23]。因此,在腌制咸鱼等的过程中,要控制前体物质硝酸盐、亚硝酸盐含量,主要是控制粗盐中这两类物质的量。b.腌制时使用的原料鱼应保持新鲜。鱼类等水产品在不新鲜时,含量丰富的蛋白质会分解产生大量的胺类物质,作为 N-亚硝基化合物合成的前体物质,应尽量避免其产生,减少亚硝基类化合物的形成。c.避免微生物的污染。有资料指出^[24],腌制水产品中存在许多微生物,如红色嗜盐菌、李斯特杆菌、乳酸菌等,这些微生物在分解咸鱼的过程中可能会促进 N-亚硝基化合物的合成。因此,要避免原料鱼和食盐中微生物的污染,腌制过程中也要避免微生物的侵入。d.控制加工条件。腌制咸鱼等的过程中,会受到很多因素的影响,如温度、盐度、pH、时间等。有研究显示,在腌制肉制品的过程中,亚硝胺的形成会受到熟化温度、熟化时间、肉的 pH 等的影响。在不同条件下,硝酸盐,亚硝酸盐以及亚硝胺的含量会有所变化^[25]。因此,在腌制咸鱼的加工过程中,要控制好工艺条件,以降低亚硝基化合物的含量。e.添加抑制剂。有研究表明,抗坏血酸是一种亚硝基化合物合成的阻断抑制剂,生育酚对减少亚硝胺的合成也很有效^[26];另外,乳酸菌可以降解肉制品中亚硝酸盐,进而可以减少合成亚硝基化合物的前体物质^[27]。所以,在加工咸鱼时,可以添加一些抑制剂来阻断亚硝基化合物的合成。f.控制贮藏条件。研究显示,亚硝胺类化合物的含量在贮藏过程中也会有所变化,会受外界

及本身条件的影响。另外,还有一些其它因素如日晒、环境污染、堆放等都可能引起亚硝胺的含量升高^[28]。因此,要在适宜的条件下储藏,且不易储藏太久。

6 结语

腌制水产品作为传统的水产品加工保藏产品之一,其生产量在不断增加,由于其中的致癌性物质 N-亚硝基化合物的存在,对咸鱼等产业造成了很大的影响。在当前加工工艺条件下,研究腌制水产品(如咸鱼等)中亚硝基化合物的产生机理,并通过有效地控制技术,改进工艺条件,降低亚硝基化合物的含量,将生产出美味的食品,增大其出口量,促进腌制加工业的迅速发展,将成为我们今后研究的主要方向。

参考文献:

- [1] 李庆杰. N-亚硝基化合物的危害及预防对策[J]. 泰安师专学报, 2001, 23(6): 74~75.
- [2] 马佩珍, 南庆贤, 方长法. N-亚硝胺类化合物与食品安全性[J]. 农产品加工学刊, 2005(12): 8~14.
- [3] 吴永宁. 现代食品安全科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 212~256.
- [4] 刘家发, 朱建如. 食品中亚硝基化合物的污染及治理对策[J]. 公共卫生与预防医学, 2005, 16(2): 32~34.
- [5] 蔡一新, 林升清, 林生金. 福建省部分食品中 N-亚硝胺含量调查结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 1997, 7(6): 356~358.
- [6] 中华人民共和国国家标准. 食品中污染物限量 GB 2762-2005[S].
- [7] Yurchenko S, Molder U. Volatile N-nitrosamines in various fish products[J]. Food Chemistry, 2006, 96: 325~333.
- [8] 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. 232.
- [9] 吴永宁主编. 现代食品安全科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 248~259.
- [10] 白岚, 孙国云. 强致癌物质—N-亚硝基类化合物[J]. 农业与技术, 2002, 22(4): 98~101.
- [11] 马佩珍, 高艳芹, 黄宗海, 南庆贤. 体外模拟腌肉制品中亚硝胺形成条件及机理的研究[J]. 食品科技, 2007(2): 118~121.
- [12] 林昆, 于世江, 吴永宁, 张庆英, 罗家逸. 市售腊肠中总亚硝基化合物检测[J]. 卫生研究, 2007, 36(3): 381~383.
- [13] 中华人民共和国国家标准. 食品中 N-亚硝胺类的测定方法 GB/T 5009.26-2003[S].
- [14] 吴烈钧. 气相色谱检验方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 127~129.
- [15] 蔡一新. 福建省啤酒中 N-亚硝基含量分析[J]. 海峡预防医学杂志, 1997, 3(3): 16~17.
- [16] 王瑞, 马佩珍, 方长发. 毛细管气相色谱法对冷却猪肉中挥发性 N-亚硝胺类化合物含量的测定分析[J]. 天津农学院学报, 2006, 13(1): 9~12.
- [17] 王瑞, 马佩珍, 方长发, 南庆贤. 气相色谱法测定熟肉制品中挥发性 N-亚硝胺类化合物[J]. 中国食品学报, 2007, 7

生鲜禽生产中常用的预冷方式

冯宪超,徐幸莲*,李虹敏,戚 军,周光宏

(南京农业大学,教育部肉品加工与质量控制重点实验室,江苏南京 210095)

摘要:预冷是生鲜禽生产中重要的工艺点,其主要目的是抑制病原微生物和腐败微生物的生长,确保禽肉良好的风味、肉质等。浸没式冷却、风冷和喷雾冷却是三种生鲜禽生产中常用的预冷方式。目前,在欧盟和加拿大生鲜禽生产中普遍采用风冷,而在美国和巴西则采用浸没式冷却,中国生鲜禽的生产中主要采用浸没式冷却。本文对这三种生鲜禽生产中常用的预冷方式进行了简要介绍。

关键词:浸没式冷却,风冷,喷雾冷却,生鲜禽

Summary of the common primary chilling of fresh poultry

FENG Xian-chao, XU Xing-lian*, LI Hong-min, QI Jun, ZHOU Guang-hong

(Key Laboratory of Meat Products Processing and Quality Control, Ministry of Education, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Primary chilling is a very important processing point in production of fresh poultry. The prime purpose of chilling is to limit the growth of both pathogenic and food spoilage microorganisms and to ensure a high taste and a good texture. Immersion chilling, air chilling and spray chilling are the most common methods carried out on the chilling of fresh poultry. 'Dry' air chilling is most frequently used in the production of fresh chilled poultry in Europe and Canada, while immersion chilling is the preferred chilling method used in the USA and Brazil. Currently, immersion chilling is also the most frequently used in China. The immersion chilling, air chilling and spray chilling was introduced in this paper.

Key words: immersion chilling; air chilling; spray chilling; fresh poultry

中图分类号: TS205.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)05-0363-04

生鲜禽是指对严格执行检疫制度的禽胴体,采

用人工冷却的方法,将胴体的深层温度迅速降至4℃以下,并在后续的加工、流通和分销过程中始终保持在0~4℃冷藏范围内的禽肉产品。生鲜禽肉不仅能够保持原有的色泽和香味,更保持了冻禽肉解冻时易流失的营养成分,其口感、风味与新鲜度等都优于冷冻禽肉,且食用方便,避免了冻品食用前的解冻过

收稿日期: 2008-06-02 * 通讯联系人

作者简介: 冯宪超(1981-),男,在读博士,研究方向:畜产品加工与质量控制。

基金项目:江苏省科技攻关计划(BE2006382)。

(2):124~127.

[18] 段发森,陈恺玲,骆和东. 啤酒、酱油、香肠中N-亚硝基化合物含量的调查分析[J]. 现代预防医学,2001,28(1):27~28.

[19] 陶燕飞,黄红林,张桃芝. 啤酒中N-亚硝胺的SPME-GC-MS分析[J]. 分析测试学报,2003(5):24.

[20] 张桃芝,陶燕飞,黄红林,焦琳娟. SDE-GC 联用分析啤酒中N-亚硝胺[J]. 分析实验室,2004,23(7):54~56.

[21] 冯新昌. 气相色谱-热能分析仪联用技术测定啤酒、肉制品、酱油中挥发性亚硝胺[J]. 卫生职业教育,2001,19(6):92~93.

[22] Fong YY, Chan WC. Nitrate, nitrite, dimethylnitrosamine and N-nitrosopyrrolidine in some chine food products [J]. Food Cosmet Toxicol, 1977, 15: 143~145.

[23] 杨华,马佰珍,王瑞,方长发,南庆贤. 肉制品中N-亚硝胺及亚硝酸盐测定及其相关性分析[J]. 保鲜与加工,2006,6(4):21~23.

[24] Huss HH, Valdimarsson G. Microbiology of salted fish [J]. Fish Tech, News (FAO), 1990, 10(01):3~5.

[25] 马佰珍,郭培,黄宗海. 羊肉发酵香肠生产过程中亚硝胺含量的变化[J]. 食品与发酵工业,2006,32(10):32~36.

[26] 丁之恩. 亚硝酸盐和亚硝胺在食品中的作用及其机理[J]. 安徽农业大学学报,1994,21(2):199~205.

[27] 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]. 湖南农业大学,2004.

[28] 马佰珍,王瑞,方长发,南庆贤. 金华火腿制作及储藏过程中亚硝胺类化合物的含量变化[J]. 肉品卫生,2005(11):19~21.