DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2019.12.010

农家冻菜亚硝酸盐含量变化规律的研究

贾庆超,游新侠

(郑州科技学院 食品科学与工程学院,河南 郑州 450064)

摘 要:通过模拟农家日常生活中冻菜的放置加工方法,研究农家冻菜亚硝酸盐含量随时间变化的规律,为人们在蔬菜的合理储存、加工、食用时减少亚硝酸盐含量对人体危害提供科学的指导。研究将芹菜、苤蓝、水晶白萝卜、大白菜进行加盐量为 0.016 g/g,在低温(1 ℃)条件下储藏 30 d 并测定此时间段内的亚硝酸盐含量。研究表明:冷藏 0~30 d 时亚硝酸盐含量变化幅度分别为,芹菜 0.474 mg/kg~1.193 mg/kg、苤蓝 0.494 mg/kg~0.82 mg/kg、水晶白萝卜 0.489 mg/kg~1.057 mg/kg、大白菜 0.523 mg/kg~0.496 mg/kg,且亚硝酸盐含量随冷藏时间的延长而增大,达到峰值后又会降低。随着冷藏时间的持续延长,亚硝酸盐含量不断降低直到趋于稳定状态。试验的回收率为 93 %,表明试验方法准确度高,精密度(relative standard deviation,RSD)为 0.597 %,远小于 2 %,表明仪器精密度完全可以满足试验精密度的要求。根据 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对于蔬菜类食品规定亚硝酸盐含量不得超过 20 mg/kg,食用对人体健康不会造成影响。

关键词:冻菜;亚硝酸盐;含量变化;冷藏时间;回收率;精密度

Research of the Nitrite Variation in Homemade Frozen Vegetables

JIA Qing-chao, YOU Xin-xia

(College of Food Science and Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou 450064, Henan, China)

Abstract: By simulating the processing methods of frozen vegetables in people´s daily life, the regularity of the nitrite content change in frozen vegetable was studied. It provided scientific guidance for people to reduce the nitrite content in vegetables rational storage, processing and consumption. The nitrite content was studied in celery, kohlrabi, crystal white radish and Chinese cabbage which were added salt with 0.016 g/g, and stored under low 1 ℃ temperature conditions for 30 d. Results showed that the nitrite content of celery was 0.474 mg/kg-1.193 mg/kg、kohlan was 0.494 mg/kg-0.82 mg/kg、radish was 0.489 mg/kg-1.057 mg/kg、chinese cabbage was 0.523 mg/kg-0.496 mg/kg, and the growth rate of the nitrite content increased with the time increasing, and then reduced to a satble state. The recovery rate of the experiment was 93 % which indicates that the accuracy of the experimental method was high, the relative standard deviation (RSD) was 0.597 % ,far less than 2 %. These showed that the precision test results of the instrument could fully meet the requirements of the test precision. According to the limit of GB 2762-2017, the content of nitrite in vegetable food is not more than 20 mg/kg, and its consumption does not affect the health of human body.

Key words: frozen vegetable; nitrite; change of content ; storage time; recovery rate; relative standard deviation

引文格式:

贾庆超,游新侠. 农家冻菜亚硝酸盐含量变化规律的研究[J].食品研究与开发,2019,40(12):59-63

JIA Qingchao, YOU Xinxia. Research of the Nitrite Variation in Homemade Frozen Vegetables[J]. Food Research and Development, 2019, 40(12):59-63

作者简介:贾庆超(1981—),男(汉),讲师,硕士,主要从事食品分析研究。

蔬菜可提供人类生命所需的多种维生素、纤维素和微量矿物质[1]等。同时蔬菜又是容易富集硝酸盐的植物，人体摄入的硝酸盐 81.2 %以上来自蔬菜[2]。虽然硝酸盐本身对人体危害不大，但在微生物（硝酸还原酶）的作用下可还原为亚硝酸盐[3]。亚硝酸盐是氧化性毒物[4]，过多的亚硝酸盐被吸进人体后，将正常的血红蛋白氧化成高铁血红蛋白，血红蛋白内的铁由 Fe^{2+}变成 Fe^{3+}，失去携氧能力，还会阻止正常氧合血红蛋白放出氧，导致组织缺氧[5]，另一方面亚硝酸盐对人体的危害还在于它在特定条件下（环境酸碱度、微生物菌群和适宜的温度）可能转化为亚硝胺。亚硝胺是一种强致癌物质[6]，从而诱发消化系统癌症的发生[7]。但我国目前对肉类制品中亚硝酸盐含量问题较为重视，而蔬菜中存在的亚硝酸盐则常被人们所忽视[7]。一般来说，日常情况下蔬菜中硝酸盐不会引起中毒。但蔬菜存放过程中，硝酸盐在微生物的作用下会被还原成亚硝酸盐，当亚硝酸盐富集到较高浓度时，食用后可引起中毒[8]，蔬菜在新鲜状态下，硝酸盐无显著变化，亚硝酸盐含量极低，如果存放条件差、时间长，细菌就会大量繁衍，这时亚硝酸盐含量会明显激增[9]，并且亚硝酸盐含量随放置时间而变化[10]。选择具有代表性的叶菜类、根菜类、茎菜类蔬菜，经过预处理，加盐提高环境密度，使得不利于细菌增长，在低温条件下储存冷冻蔬菜，模拟农家日常生活中人们储存和加工蔬菜方式。但目前国内对于农家冻菜中亚硝酸盐含量方面的研究目前还处于空白状态，因此，研究自制冻菜亚硝酸盐含量随时间变化规律将具有重要的现实意义。本文采用分光度法–格林斯试剂比色法，采用最大吸收波长下(538 nm)[11]，模拟日常生活中冻菜加工方法，对自制冻菜亚硝酸盐含量随时间变化规律研究，为人们在冻菜的合理储存、加工、食用中提供科学的参考根据[12-13]。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大白菜、水晶白萝卜、苤蓝、芹菜：市购。

亚铁氰化钾、硼酸钠、盐酸、氨水、对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺、乙酸锌、正辛醇、冰乙酸、活性炭（粉状）、亚硝酸钠，均为分析纯：郑州派尼化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

UV–4802 型紫外可见分光光度计：上海尤尼柯仪器有限公司；HH–S 型水浴锅：郑州长城科工贸有限公司；BS224S 型电子天平：赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；BCD–206STPA 型冰箱：青岛海尔股份有限公司。

1.3 试验方法

将购买的新鲜蔬菜取可食部分可先用自来水、再用蒸馏水洗净，后用滤纸吸干蔬菜表面的水分后，每种蔬菜约取 700 g，切成厚 0.8 mm 左右、宽 1 cm~1.2 cm 的长条或 3 cm~4 cm 的片状，将每种蔬菜用保鲜盒装好，并在保鲜盒上标注相应的标签，以便于识别样品。根据低盐度盐渍和低温环境下可以有利于抑制微生物的生长[14]，根据口味添加食用盐，其蔬菜加盐的盐浓度控制在 0.016 g/g，温度控制在 1 ℃左右下在冰箱内冷藏备用。定时称取适量的 4 组蔬菜样品组织，将样品切碎，充分混匀后用四分法取 5.000 g。在取好的样品中加 1 滴~2 滴正辛醇消除泡沫剂，并置于 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 12.5 mL 饱和硼砂溶液，后加入 70 ℃左右的纯净水 150 mL，混匀，于水浴锅中沸水浴 15 min 左右，取出，冷水浴后，冷却至室温。加入 5 mL 亚铁氰化钾（106 g/L）溶液，充分混匀，再加 5 mL 乙酸锌（220 g/L）溶液以沉淀蛋白质，然后加入 1 g 活性炭用水定容到刻度，摇匀，放置 0.5 h 左右，上清液用定量滤纸过滤，滤液必须清澈（弃去初滤液 30 mL）供测定用。在 0、1、2、3、4、5、6、7、9、11、13、15、17、19、21、24、27、30 d 取样测定其亚硝酸盐的含量，每个样品重复测定 2 次，取其样品平均值，同时做试剂空白试验（不加样品），根据试验条件采用 GB 5009.33–2016《食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》测定冻菜中亚硝酸盐含量[15]。

1.4 亚硝酸盐含量的计算

分别精确吸取已配制的 0.5 μg/mL 亚硝酸钠标准使用液 0、0.2、0.4、0.8、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 于一组 50 mL 带塞比色管中，先加入适量的纯净水稀释，混匀，再用移液枪分别往带塞比色管中分别加入 2 mL 对氨基苯磺酸（4 g/L）溶液，摇匀静置约 3 min~5 min，再加入 1 mL 盐酸萘乙二胺（2 g /L）溶液，用水稀释到刻度，混匀，在暗处放置 15 min 后，用零管调节零点，用 1 cm 比色皿在 538 nm 波长下测定亚硝酸盐吸光度，绘制测得的各比色液的吸光度与对应的亚硝酸盐浓度曲线图。

根据标准曲线，样品中亚硝酸盐（以亚硝酸钠计）的含量，计算公式如下：

$$X=\frac{m_1\times 1\,000}{m_2\times\frac{V_1}{V_0}\times 1\,000}$$

式中：X 为试样中亚硝酸盐的含量，mg/kg；m_1 为测定用样液中亚硝酸盐的质量，μg；1 000 为转换系数；m_2 为试样的质量，g；V_1 为测定用样液体积，mL；V_0 为试样处理液总体积，mL。

根据 GB 2762–2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对于蔬菜类食品规定中，亚硝酸盐含量

不得超过 20 mg/kg[15]。

2　结果与分析

2.1　标准曲线的绘制

测定亚硝酸钠标准使用液亚硝酸盐含量，结果见表 1 所示。

表 1　亚硝酸盐质量与吸光度关系

Table 1　Relationship between the quality of nitrite and absorbance

$NaNO_2$ 使用量/mL	$NaNO_2$ 质量/μg	吸光度 A
0.00	0.00	0.00
0.2	0.1	0.009
0.4	0.2	0.020
0.6	0.3	0.026
0.8	0.4	0.038
1	0.5	0.045
1.5	0.75	0.067
2	1.0	0.089
2.5	1.25	0.112

根据表 1 数据绘制标准曲线，试验标准曲线如下图 1 所示。

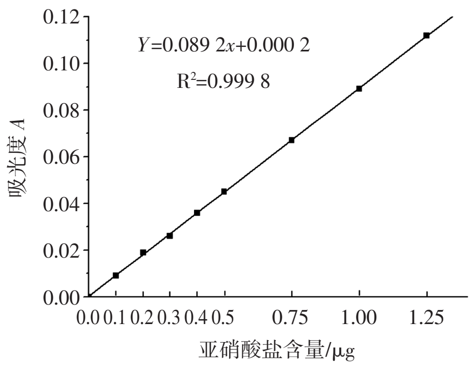

图 1　亚硝酸盐标准曲线

Fig.1　Standard nitrite curve

根据图 1 标准曲线，其线性回归方程 Y=0.089 2x+0.000 2（Y 为吸光度，x 为亚硝酸钠质量（μg），线性相关系数 R^2=0.999 8，表明数据与直线之间的相关程度较好，因此可以可以满足试验要求。

2.2　亚硝酸盐含量的测定

大白菜、水晶白萝卜、苤蓝、芹菜 4 种自制冻菜样品在冷温（1 ℃）条件下冰箱储存 30 d，每天对 4 种样品进行取样，测定和分析其亚硝酸盐含量，测定结果如表 2 所示。

表 2　冻菜亚硝酸盐含量随冷藏时间对变化规律的研究

Table 2　Time dependence of frozen vegetables

冷藏时间/d	亚硝酸盐含量/（mg/kg）			
	芹菜	苤蓝	水晶白萝卜	大白菜
0	0.474	0.494	0.498	0.523
1	0.558	0.575	0.575	0.564
2	0.631	0.631	0.670	0.617
3	0.711	0.780	0.710	0.639
4	0.775	0.753	0.760	0.772
5	0.894	0.884	0.890	0.881
6	1.011	1.001	0.956	1.018
7	1.237	1.153	1.152	1.202
9	1.652	1.212	1.268	1.521
11	1.963	1.456	1.321	2.002
13	2.306	1.497	1.642	1.331
15	4.029	1.901	1.836	1.032
17	3.623	2.319	2.290	0.976
19	3.322	1.630	1.723	0.765
21	2.283	1.535	1.166	0.732
24	1.306	0.964	1.096	0.686
27	1.235	0.910	1.093	0.566
30	1.193	0.820	1.057	0.496

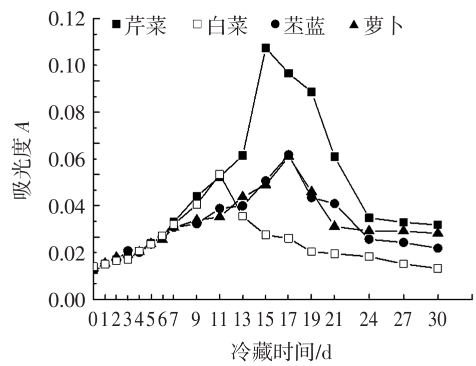

图 2　冻菜亚硝酸盐含量随时间变化曲线

Fig.2　Time dependence of frozen vegetables

从表 2 中可以看出几组蔬菜在新鲜状况下，亚硝酸盐含量都是比较低的，自制冻菜在 1 d~7 d 亚硝酸盐含量增加速度非常缓慢，这是因为亚硝酸盐含量受到温度和盐度的影响，提高了自制冻菜渗透压、降低了自制冻菜水分的活度、有选择地抑制其他微生物的生长[16−17]，使自制冻菜体内的亚硝酸盐生成的速度极为缓慢，因此，低温和加盐对抑制亚硝酸盐升高有一定的作用。大概从 11 d~17 d 内均出现了峰值，这是因为随着保存时间的延长，其中的微生物还是可以生长的，其细菌就会大量繁衍，使亚硝酸盐含量升高。随着贮存时间越长，增加越为显著，而在 17 d~30 d 又出现了亚硝酸盐含量不同程度的下降并逐渐趋于稳定状态。这是因为随着微生物的生长代谢和繁殖等活动的不断进行使保鲜盒内的氧气被逐渐慢慢的消耗殆尽，不利于微生物及酶类生长繁殖[18]，亚硝酸盐含量升高到一定的程度后，逐渐下降并趋于一个相对稳定的

数值。

2.3 方法验证

2.3.1 加标回收率

本试验是以水晶白萝卜为例，选择 3 个样品在其过滤的消化液中分别添加 0.6、0.8、1mL 的亚硝酸盐标准溶液，用纯净水定容到 50 mL 比色管中，本试验采用的是标准加入法测定亚硝酸盐回收率，以此表示试验的准确度和可靠性。试验结果如表 3。

表 3 试验回收率测定结果

Table 3 Results of recovery rate

编号	加标量/mL	称重	吸光度 *A*	质量/μg	含量/(μg/kg)	回收率/%	平均值/%
1	0.6	5.031	0.122	1.349	1.341	95	93
2	0.8	5.034	0.129	1.426	1.417	90	
3	1	5.028	0.139	1.537	1.528	94	

由表可知，3 个不同加标量样品数据进行整理分析，测得亚硝酸盐的回收率分别为 95 %、90 %、94 %，平均回收率为 93 %，回收率越接近 1，说明样品消解的损失率越低，试验方法准确度越高。因此在采用紫外分光光度法过程中不存在显著系统误差，方法准确性具有较高的可信度。

2.3.2 精密度测定

配置 1 μg/mL 亚硝酸盐标准使用溶液，利用移液枪准确移取 1 mL 的亚硝酸盐标准溶液于具塞比色管内，按照重氮偶合法使用紫外分光度计对样品对标样重复测定 7 次，计算吸光度的平均值和相对标准平均偏差，可以来确定仪器的准确度和灵敏度，以此确定试验的可靠性，试验结果如表 4 所示。

表 4 精密度试验测定结果

Table 4 Results of precision test

编号	吸光度 *A*	平均值 *A*	标准偏差	相对标准差/%
1	0.089	0.089 57	0.000 535	0.597
2	0.090			
3	0.090			
4	0.090			
5	0.089			
6	0.089			
7	0.090			

由表中精密度试验测定结果可知，通过重复测定标样 7 次，计算样品标样吸光度的重复性，样品标样吸光度的相对标准偏差为 0.597 %，远小于 2 %，表明试验精密度测定结果完全可以满足试验精密度的要求，试验准确度较好。

3 结论

通过对 4 种不同类型自制冻菜亚硝酸盐含量的测定，结果表明：冷藏 0~30 d 时亚硝酸盐含量分别为，芹菜 0.474 mg/kg~1.193 mg/kg、苤蓝 0.494 mg/kg~0.82 mg/kg、水晶白萝卜 0.489 mg/kg~1.057 mg/kg、大白菜 0.523 mg/kg~0.496 mg/kg，亚硝酸盐含量最高的天数为 15、17、17、11 d，整体峰值比新鲜蔬菜大约晚一周左右的时间。农家冻菜亚硝酸盐含量增长速率随冷藏时间的延长而增大，达到峰值后亚硝酸盐含量会逐渐降低。随着冷藏时间的持续延长亚硝酸盐含量不断降低直到趋于稳定状态。试验的回收率为 93 %，试验方法准确度高，其精密度相对标准平均偏差为 0.597 %，远小于 2 %，表明精密度试验测定结果完全可以满足试验精密度的要求。根据 GB 2762–2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对于蔬菜类食品规定亚硝酸盐含量不得超过 20 mg/kg，食用对人体健康不会造成影响。

参考文献：

[1] 曹晓倩,孙涛,帕尔哈提,等.不同处理条件对叶菜类蔬菜亚硝酸盐含量的影响[J].中国食物与营养, 2018,24(2): 33–36

[2] 张美月,杨容.贮存方法和时间对蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的影响[J].保定学院学报,2008 ,21(4): 4–6

[3] 王素燕,肖华西.蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的测定及含量分析[J].食品研究与开发, 2014,35(17): 88–89

[4] 车振明,李明元.食品安全学[M].北京:中国轻工业出版社,2013: 93–98

[5] Mehmet A,SevketA.Determination of low level nitrite andnitrate in biological,food and environmental samples by gaschromatography–mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection[J].Talanta,2009,79(3): 900–904

[6] 张慜,程新峰.对我国速冻食品行业加工深度及安全性的思考[J].江南大学学报:人文社会科学版,2014,13(11): 114–117

[7] 赵静,王娜.蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐检测方法的研究进展[J].食品科学,2014,35(8): 43–49

[8] 刘丽.盐酸萘乙二胺分光光度法测定酱腌菜中的亚硝酸盐[J].粮食流通技术,2016,11(21): 47–49

[9] 杨玉红,田艳花. 食品理化检验技术[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2016

[10] 李红,任乃林.蔬菜放置中亚硝酸盐的变化[J].食品研究与开发,2012,33(3): 205

DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2019.12.011

不同酪蛋白对块状再制干酪品质的影响

宗学醒,闫清泉,李志国,王乐,李玲玉,边燕飞,刘豪
(内蒙古蒙牛乳业(集团)股份有限公司,内蒙古 呼和浩特 011500)

摘　要:调节不同质量比的酶凝酪蛋白和膜分离酪蛋白,研究酪蛋白种类对块状再制干酪品质的影响。通过测定再制干酪的质构分析(texture profile analysis,TPA)、断裂距离、断裂硬度及感官评价,确定酶凝酪蛋白和膜分离酪蛋白的最佳配比。结果表明:两种酪蛋白对块状再制干酪的质构和感官有显著影响,2 种酪蛋白的添加质量比为 2∶1 时,块状再制干酪品质最佳。

关键词:酶凝酪蛋白;再制干酪;膜分离酪蛋白;质构分析;断裂测试

Effect of Different Casein on Quality of Block Processed Cheese

ZONG Xue-xing, YAN Qing-quan, LI Zhi-guo, WANG Le, LI Ling-yu, BIAN Yan-fei, LIU Hao
(Inner Mongolia Mengniu Dairy Industry (Group) Co., Ltd., Hohhot 011500, Inner Mongolia, China)

Abstract: The influence of the quality of block processed cheese was researched by adjusting different mass rate of rennet casein and Membrane separation casein. The optimum rate of different kind of casein was determined by texture profile analysis(TPA)and fracture distance fracture hardness and sensory evaluation. The result showed that texture and sensory of block processed cheese was significant influenced by different types of casein. The optimum rate of rennet casein and membrane separation was 2∶1.

Key words: rennet casein; processed cheese; Membrane separation casein; texture profile analysis(TPA); fracture test

引文格式:

宗学醒,闫清泉,李志国,等. 不同酪蛋白对块状再制干酪品质的影响[J].食品研究与开发,2019,40(12):63-67

ZONG Xuexing, YAN Qingquan, LI Zhiguo, et al. Effect of Different Casein on Quality of Block Processed Cheese[J]. Food Research and Development, 2019, 40(12):63-67

酪蛋白是牛奶中的主要蛋白质,占牛乳蛋白质的 80 %左右,是干酪和再制干酪的主要蛋白质[1-2],天然的酪蛋白在牛奶中是以胶束的形式存在,约一万个酪蛋白分子组成酪蛋白球形胶束[3],经过酸促凝乳、酶促

作者简介:宗学醒(1975—),男(汉),高级工程师,硕士研究生,研究方向:乳品加工技术。

[11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定:GB 5009.33-2016[S].北京:中国标准出版社,2016

[12] 刘晓艳,白卫东.食品中亚硝酸盐的测定方法研究进展[J].农产品加工:2009,13(8): 57-58

[13] Hsu J, Arcot J, Alice Lee N. Nitrate and nitrite quantification from cured meat and vegetables and their estimated dietary intake in Australians[J]. Food Chemistry, 2009, 115(1): 334-339

[14] 陈洪伟,曾晓红,罗群,等.蔬菜水果中硝酸盐与亚硝酸盐的测定及其储藏过程中的含量变化[J].广东化工, 2011, 38(5): 203-204

[15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量:GB 2762-2017[S].北京:中国标准出版社,2017

[16] 李晶,牛丽凤,李景辉,等.北方冬贮蔬菜及速冻食品亚硝酸盐含量研究[J].预防医学论坛, 2016,22(1): 64-65

[17] 张遴,姚晓瑜,王昌钊,等.11 种蔬菜中亚硝酸盐含量稳定性研究[J].食品研究与开发,2017,38(9): 188-191

[18] 肖正华,刘元清.蔬菜在冷藏条件下亚硝酸盐含量的变化[J].食品科技,2010,6(7): 24-26

收稿日期:2018-10-08