正交交互试验法讨论发色助剂对于降低 亚硝酸盐残留量的效果

刘辰麒,王锡昌,丁卓平*,陈海杰 (上海水产大学食品学院,上海 200090)

摘 要:亚硝酸盐是肉类腌制品中最常用的发色剂,过量添加对人体有害,但是可以通过添加各种发色助剂来降低亚硝酸盐的用量。选择不同发色助剂会导致亚硝酸残留量的水平也各不相同,本研究运用正交交互分析讨论发色肉制品中各发色助剂对于降低亚硝酸盐残留量的效果,并根据试验数据对影响亚硝酸盐残留量的各因素及交互作用进行了分析。得出各因素及因素之间的相互作用和对亚硝酸盐残留量影响程度的排序。

关键词:正交分析方法;交互作用;发色助剂;亚硝酸盐

Application of Orthogonal and Interactional Analysis Method in Researching Effects of Color Auxiliaries for Decreasing Nitrite Residua

LIU Chen-qi, WANG Xi-chang, DING Zhuo-ping*, CHEN Hai-jie (College of Food Science and Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract: Nitrite curing is always adopted in traditional meat product manufacture. Excessive use of curing agent can lead to the formation of carcinogenic nitrosamine which is health hazard. Various color auxiliary agents chosen can affect residual contents of nitrite. In this paper, by orthogonal and interactional analysis effects of color auxiliary agents in food on decreasing nitrite residua were analyzed. Order arrangement of different factors on nitrite residua and concerned interactions among them were obtained.

Key words orthogonal analysis interactions color auxiliary nitrite 中图分类号 TS201.6 文献标识码 A

文章编号: 1002-6630(2007)07-0215-04

亚硝酸盐广泛存在于环境中,如饮用水、蔬菜等,但是它却有较强的毒性[1],此类中毒事件国内外时有发生。发色食品(方腿、香肠、咸肉等)具有独特的色、香、味是使用亚硝酸盐发色的结果。其又是人们日常摄入到有害亚硝酸盐的一个重要途径。然而这一加工方法历史悠久,对肉制品的生产和发展起到了重要作用。因此国际上各国都要求把发色肉制品中的亚硝酸盐添加量限制在保证护色的最低水平[2]。而使用发色助剂配合亚硝酸盐的发色方法却能在保持发色肉制品原有风味前提下有效降低亚硝酸盐的用量,但目前尚不知各发色助剂降低亚硝酸盐的用量,但目前尚不知各发色助剂降低亚硝酸盐残留量作用效果。正交交互分析法作为一种数理统计的方法不仅能够分析各个因素单独对指标起作用,而且能分析各因素之间协同作用对指标的影响。所以本研究选取多种无害发色

助剂(柠檬酸、葡萄糖、茶多酚等8种),通过应用正交交互分析方法来讨论这些发色助剂的降低亚硝酸盐残留量的效果,从而为低亚硝酸盐发色配方的研究提供理论依据,降低亚硝酸盐的用量减少生产时对环境的污染。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料

预冷冰鲜猪后腿瘦肉 市售。

1.1.2 仪器

ZE2000 测色色差计 NIPPON PENSHOKU 公司; UV-2000 Unico公司; Mettler AE 160 电子分析天平 Mettler 公司; 不锈钢高压杀菌锅 上海申安医疗器械

收稿日期 2006-05-25

*通讯作者

基金项目: 上海市重点学科建设项目(T1102)

作者简介: 刘辰麒(1982-), 男,硕士研究生,研究方向为食品安全与营养。

厂; YB35/YB46 真空包装机 SHINDAIGO 公司。

1.1.3 试剂

乙酸、对氨基苯磺酸、浓盐酸、盐酸萘乙二胺、乙酸锌、亚铁氰化钾、四硼酸钠 均为分析纯;亚硝酸钠、葡萄糖、乙基麦芽酚、抗坏血酸、柠檬酸、茶多酚、烟酰胺均为食品添加剂级。

适量白胡椒粉、食用精制盐、淀粉、玉果粉。 1.1.4 溶液

饱和硼砂溶液、1.0mol/L 乙酸锌溶液、20% 盐酸溶液、0.4mol/L 亚铁氰化钾溶液、0.2% 盐酸萘乙二胺、0.4% 对氨基苯磺酸、5mg/ml 亚硝酸钠标准储备溶液、5μg/ml 亚硝酸钠标准使用液。

1.2 方法

1.21 发色肉的制作

肉糜(200g为一组)→放入不锈钢容器中→将4.00g盐溶液和一定比例的发色剂、发色助剂与肉混匀(发色剂、发色助剂)→4℃腌制72h后→调味斩(调味量如下:淀粉9.37g、玉果粉0.08g、白胡椒粉0.24g)→斩拌混匀好的肉高压杀菌(121℃下杀菌1h)→迅速冷却→真空包装→待用

1.22 亚硝酸盐的测定

根据国标法使用盐酸萘乙二胺法^[3]定量(标准曲线法) 测定实验样品中的亚硝酸盐的含量。

1.3 亚硝酸盐残留量分析方法

通过试验发现各种发色助剂不仅单独对发色食品中 亚硝酸盐残留量有影响,且各发色助剂之间的协同作用 也影响亚硝酸盐残留量。而正交交互作用是指各个因素 不仅单独对指标起作用,而且因素之间会相互作用影响 指标。根据这种特点,本研究选用正交交互分析方法 讨论各发色助剂对于亚硝酸盐残留量影响以及它们的协 同作用。

表 1 试验因素与水平
Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	A	В	C D		Е	F	G	Н	
1	0.1100	0.0600	0.0000	0.0200	0.0090	0.0000	0.9000	0.0018	
2	0.1400	0.2600	0.1200	0.0300	0.0250	0.0120	1. 3000	0.0030	

亚硝酸钠(E) 为食品发色剂,VC(A)、烟酰胺(B)、 柠檬酸(C)、茶多酚(D)、VE(F)、葡萄糖(G)、乙基麦芽酚(H) 为食品发色助剂。正交交互作用表的因素为 A、B、C、D、E、E、F、G、H(八个),现每个因素分别取两个水平。由先前试验分析知因素 A与B之间可能存在交互作用 A×B,因素 A与C之间可能存在交互作用 A×C,因素 A与E之间可能存在交互作用 C×E,因素 B与E之间可能存在交互作用 C×E,因素 B与E之间可能存在交互作用 C×E。因此初步选择 $L_{16}(2^{15})$ 正交交互表,表头设计与 $L_{16}(2^{15})$ 正交交互表如表 1 和表 2 所示 1 不过。

2 结果与分析

21 因素与水平的选取

本试验选取常用的发色助剂: VC、烟酰胺、柠檬酸、茶多酚、VE、葡萄糖、乙基麦芽酚和发色剂亚

表 2 $L_{16}(2^{15})$ 正交表的交互作用表 Table 2 $L_{16}(2^{15})$ orthogonal and interactional table

						` ,	U								
表头设计	A	В	$A \times B$	С	$A \times C$	$B \times C$	D	Е	$A \times E$	$B \times E$	$C \times E$	F	G	Н	
列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1		3	2	5	4	7	6	9	8	11	10	13	12	15	14
2			1	6	7	4	5	10	11	8	9	14	15	12	13
3				7	6	5	4	11	10	9	8	15	14	13	12
4					1	2	3	12	13	14	15	8	9	10	11
5						3	2	13	12	15	14	9	8	11	10
6							1	14	15	12	13	10	11	8	9
7								15	14	13	12	11	10	9	8
8									1	2	3	4	5	6	7
9										3	2	5	4	7	6
10											1	6	7	4	5
11												7	6	5	4
12													1	2	3
13														3	2
14															1
15															

表 3 试验结果表 Table 3 Results of the test

组号	A	В	$A \times B$	С	$A \times C$	$B \times C$	D	Е	$A \times E$	$B \times E$	$C \times E$	F	G	Н	亚硝酸盐残差量
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5. 63
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	7.06
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	5. 64
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	7. 07
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	4. 43
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	5. 92
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	5. 84
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	5. 67
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	5. 15
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	5. 02
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	5. 30
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	6. 11
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	4. 23
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	6. 46
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	5. 17
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	4. 96
极差R	0.61	0.54	0.35	0.23	0.06	0.08	0.37	0.86	0. 19	0.03	0.4	0.4	0.02	0.63	

注:表中"1"、"2"对应各因素的水平值。

表 4 亚硝酸盐残留量方差分析表
Table 4 Variance analysis of nitrite residua

项目	平方和SS	自由度 DF	均方MS	F值	Pr > F
因素 A	1. 476	1	1. 476	360. 1	0. 03
因素 B	1. 156	1	1. 156	281.9	0.038
因素A×B	0. 483	1	0. 483	117.8	0.059
因素 C	0. 216	1	0. 216	52. 7	0.087
因素A×C	0.016	1	0.016	3.8	0.301
因素B×C	0.027	1	0.027	6.64	0. 236
因素 D	0. 540	1	0. 540	131.8	0.055
因素 E	2. 958	1	2. 958	721.6	0.023
因素A×E	0. 137	1	0. 137	33.4	0. 109
因素C×E	0.518	1	0. 518	126. 4	0.057
因素F	0.624	1	0. 624	152. 2	0.051
因素H	1.588	1	1.588	387. 2	0.032
误差	0. 185	1	0.004		
总和	9. 93	15	0. 662	161. 4	0.06

硝酸钠组成正交交互试验的因素。其中VC、柠檬酸是还原剂,具有抗氧化,护色作用,根据先前试验发现VC、柠檬酸与烟酰胺三者之间可能具有较强的协同作用,同时VC、柠檬酸、烟酰胺还分别与亚硝酸钠协同作用,具有很强的助色作用。茶多酚、乙基麦芽酚为酚类抗氧化物,VE为脂质抗氧化物,葡萄糖为还原糖都分别具有很强还原性,能达到长期护色的作用。上述发色助剂均为无害物质,不会在降低亚硝酸钠的同时引入其它有害物质。而水平的确定是根据各发色助剂限用标准^[8-9]及先前试验。

22 正交交互试验结果分析

221 试验结果的直观分析

亚硝酸钠(E)属于亚硝酸盐类,其极差 R=0.86 为最大,但是它与亚硝酸盐残留量成负相关; VC(A)、烟酰胺(B)、乙基麦芽酚(H)作为抗氧化剂护色剂可防止肌红蛋白的氧化,促使大量的亚硝基与肌红蛋白充分结合,从而减少亚硝酸盐的残留量,故三者级差依次为0.61、0.54、0.63,较大,对降低残留量起主要的作用。而葡萄糖(G)在肉制品加工中,除了作为甜味料使用外,还可以形成乳酸,有助于胶原蛋白的膨胀和疏松,从而使肉制品柔软,其对降低残留量作用有限,故极差 R=0.02,较小。此外,烟酰胺×亚硝酸钠(B×E)因素的极差 R=0.03 也较小,表明和葡萄糖一样对残差量没多少影响;但因素 B、E 对残差量的影响较大,故

不忽略B×E。

222 试验结果的方差分析

方差分析是对各因素的系统误差与随机误差加以比较,以此推断各组样本之间是否存在显著差异,若存在,则说明该因素对总体的影响是显著的。根据 2. 2. 1 中极差分析结果,葡萄糖、烟酰胺×亚硝酸钠对亚硝酸盐的残留量的影响不显著,剔出因素 G、后做方差分析(如表 4)。各因素和它们的协同作用按显著性由高到底(即 p 值由小到大)排序为:

E A H B F D $C \times E$ A×B C A×E B×C A×C

VC(A)、烟酰胺(B)、乙基麦芽酚(H)的p值都处于同一数量级(0.03、0.038、0.032),值较小,其单独的降低亚硝酸盐残留量的作用效果较强;柠檬酸(C)虽单独作用不强,但是作为食品中常用的抗氧化剂和发色助剂,能和VC、烟酰胺、亚硝酸钠产生较强的协同作用,对降低残留量也起到关键的作用。而其它因素(茶多酚、VE)相对于前几者,作用较小,起到辅助降低残留量的作用。

3 结论

亚硝酸钠是对发色肉制品影响的最大的因素,但它与亚硝酸盐残留量成负相关。就单独作用而言,VC、烟酰胺、乙基麦芽酚比较明显。柠檬酸与VC、烟酰

胺、亚硝酸钠之间协同作用显著,也不可或缺。相对 照而言,仅葡萄糖的作用较弱。由此可见,在发色肉 制品中添加一些抗氧化剂和发色助剂能有效降低亚硝酸 盐残留量,其单独作用和协同作用不能忽视。本试验 为新工艺产生提供了理论基础,减少了亚硝酸盐在生产 中的应用降低对环境的污染(本试验显示,样品的亚硝 酸盐残留量不到国标规定^[10],小于30mg/kg的三分之 一),使传统的食品生产工艺能可持续的良性发展,同 时让符合健康的发色肉制品尽早进入千家万户。

参考文献:

- ROBERT G C. Composition and safety of cured meats in the USA[J].Food Chemistry, 1997, 59(4): 561-566.
- ② 刘树兴,李宏梁,黄峻榕.食品添加剂[M].北京:中国石化出版社, 2001:77-123.
- [3] GB/T 5009.33-2003 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S].
- 任露全. 试验优化设计与分析[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 98-167
- 5 方开泰,马长兴.正交与均匀实验设计[M].北京:高等科学出版社, 2001:78-157.
- [6] 刘文卿. 实验设计[M]. 北京: 清华大学出版, 2005: 135-204.
- [7] HICKS G. Fundamental concepts in design of experiments[M]. CBC College Publishing, 1982: 198-234.
- 图 胡国华. 食品添加剂在禽畜及水产品中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 248-259.
- ⑨ 凌关庭. 食品添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 12-22, 303, 154, 685.
- [10] GB/T 2760-96 食品添加剂使用卫生标准[S].

信息

科学家发现人体内脏中某些致病细菌源自海洋

日本科学家发现,存活在人体内脏中使人生病的某些致病细菌可能是由生活在海洋深处、能经受极限环境考验 的它们的始祖进化而来。

日本科学家在最新一期美国《国家科学院学报》上发表文章说,他们分析了两种致病内脏细菌的基因排序, 并将其与两种类型非常接近、但生活在海底深处的无害细菌进行比较。

科学家们发现,内脏细菌和海底的细菌有着许多相似的基因,这些基因使其能够在极端环境下生长。它们还 具有极少量的 DNA 修复基因,允许出现频繁的突变,并快速适应不断变化的环境以及共生宿主的免疫反应。

科学家在文章中说,这种特性使得内脏细菌能够"不断传染"。

科学家所选取的这两种细菌分别是导致内脏溃疡的螺旋菌及造成出血性腹泻的弯曲杆菌。

在深海中发现的是两种变形细菌——Sulfurovum和Nitratiruptor,它们生活在非常恶劣的环境中,只有最强壮的微生物才能在那里存活下来。