

董 静, 王利国. 甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的变化规律及降低方法[J]. 江苏农业学报, 2015, 31(5): 1161-1165.  
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2015.05.034

## 甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的变化规律及降低方法

董 静, 王利国

(江苏财经职业技术学院, 江苏 淮安 223003)

**摘要:** 为研究甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的变化规律及 *D*-异抗坏血酸钠、柠檬酸对亚硝酸盐生成的抑制效果, 采用分光光度计法测定甘蓝在自然发酵和不同加盐量、乳酸菌接种量、发酵温度条件下的人工接种结合自然发酵过程中亚硝酸盐含量的变化。结果表明: 在整个发酵过程中, 随发酵时间的延长, 酸甘蓝中亚硝酸盐含量呈先上升后下降的趋势; 人工接种结合自然发酵的酸甘蓝中亚硝酸盐含量比自然发酵低; 发酵温度对亚硝酸盐含量影响最大, 加盐量影响次之, 接种量影响最小; 当腌制甘蓝时, 添加 *D*-异抗坏血酸钠可以降低亚硝酸盐含量, 柠檬酸有协同作用。人工接种结合自然发酵方法加工的酸甘蓝亚硝酸盐峰值低、含量少, 同时添加抗氧化剂 *D*-异抗坏血酸钠可以降低亚硝酸盐含量, 提高产品的安全性。

**关键词:** 酸甘蓝; 发酵; 亚硝酸盐; *D*-异抗坏血酸钠

**中图分类号:** TS205.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-4440(2015)05-1161-05

## Variation of nitrite content during cabbage old brine fermentation and method of reduction

DONG Jing, WANG Li-guo

(*Jiangsu Polytechnic of Finance & Economics, Huai'an 223003, China*)

**Abstract:** To study the change of nitrite concentration during cabbage fermentation and the effect of *D*-sodium erythorbate and citric acid on the inhibition of nitrite, the nitrite concentrations were measured by spectrophotometry during the spontaneous fermentation and natural fermentation combining artificial inoculation with lactic acid bacteria and addition of salt at different inoculum sizes at different fermentation temperatures. The nitrite content of sauerkraut increased and then decreased during the fermentation process. The nitrite content of sauerkraut during natural fermentation with artificial inoculation was lower than that during natural process of fermentation. The temperature had the greatest effect on nitrite content, followed by salt amount, inoculum size took the least. Adding *D*-sodium erythorbate could reduce the nitrite content, and citric acid had a synergistic effect. Artificial inoculation combining natural fermentation added with *D*-sodium erythorbate is a safe way to ferment cabbage.

**Key words:** sauerkraut; fermentation; nitrite; *D*-sodium erythorbate

酸甘蓝是世界各国的主要腌制蔬菜之一, 其中最著名的是德国的甜酸甘蓝。酸甘蓝也是中国东北

一种备受人们喜欢的大众传统型发酵蔬菜腌制品。在发酵初期, 硝酸还原酶将甘蓝中硝酸盐还原成亚硝酸盐, 并且在还原过程中亚硝酸盐含量会形成峰值, 被称为“亚硝峰”<sup>[1-2]</sup>。大量的亚硝酸盐可将人体红细胞中亚铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白, 使血红蛋白失去携氧能力, 致使全身组织缺氧, 产生高

收稿日期: 2015-04-30

基金项目: 淮安市科技计划项目(农业)(SN12080)

作者简介: 董 静(1978-), 女, 辽宁开原人, 硕士, 讲师, 主要从事食品加工与检测。(E-mail) dongjing12@163.com

铁血红蛋白血症;另外,亚硝酸盐在适当条件下可与食物或胃中共存的仲胺类物质发生亚硝基化反应,生成强致癌物亚硝胺,该物质可导致人体多种癌症的发生<sup>[3-5]</sup>。因此,如何有效控制或降低酸菜中亚硝酸盐的含量,提高其食用安全性,保障人体健康,越来越引起人们的重视,已成为广大消费者关注的热点,成为食品安全领域重要的研究课题。

孟良玉等<sup>[6]</sup>、刘岩等<sup>[7]</sup>等研究了酸白菜中亚硝酸盐含量变化规律及抑制措施,认为用水浸泡或添加  $V_C$  可减少酸菜中亚硝酸盐含量;张少颖<sup>[8]</sup>认为采用预先添加还原型谷胱甘肽,  $ClO_2$  浸泡原料,调整起始 pH,微波预先辐射等方式可降低泡菜中亚硝酸盐含量;赵秋艳等<sup>[9]</sup>认为添加  $V_C$ 、茶多酚可降低泡菜中亚硝酸盐含量;吴晖等<sup>[10]</sup>认为采用纯种乳酸菌或混合乳酸菌发酵生物法和添加大蒜、大葱、姜、糖以及酸物理法可抑制亚硝酸盐生成;陈有容等<sup>[11]</sup>也认为采用添加抗坏血酸,乳酸菌纯种发酵,低盐多种纯种乳酸菌发酵等方法可以降低腌制蔬菜中亚硝酸盐含量。目前,抑制泡菜、酱腌菜中亚硝酸盐含量的方法已有很多,但对抑制酸甘蓝中亚硝酸盐含量的研究还有待进一步深入。本试验研究不同发酵条件下酸甘蓝中亚硝酸盐含量的变化规律,以及添加 *D*-异抗坏血酸钠、柠檬酸对亚硝酸盐生成的抑制效果,为通过控制发酵条件和添加天然添加剂降低酸甘蓝中亚硝酸盐含量,生产营养、安全、健康的酸甘蓝产品提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

圆球甘蓝、食盐,市售。菌种植物乳杆菌由本实验室从自然发酵酸甘蓝中分离、纯化。

### 1.2 试剂

亚铁氰化钾、乙酸锌、冰醋酸、硼酸钠、对氨基苯磺酸、盐酸、盐酸萘乙二胺、亚硝酸钠均为分析纯;*D*-异抗坏血酸钠、柠檬酸,食品级。

### 1.3 主要仪器和设备

FA1004 电子天平,上海精密科学仪器有限公司产品;S22pc 可见分光光度计,上海棱光技术有限公司产品;HH-D4 型数显恒温水浴锅,金坛市双捷实验仪器厂产品;LHS-150SC 电热恒温培养箱,上海一恒科学仪器有限公司产品;5 L 泡菜坛,市售。

### 1.4 试验方法

**1.4.1 不同发酵方法对酸甘蓝亚硝酸盐含量的影响试验** 采用自然发酵和人工接种结合自然发酵 2 种方法制备酸甘蓝。自然发酵:挑选新鲜、成熟、无腐烂、无病虫害甘蓝,去除外叶、老根等不可食用部分,清洗干净,切成 2~3 mm 宽的细丝<sup>[12]</sup>,然后装入泡菜坛,装满、压紧,加入用菜质量 4% 的食盐配制成的盐水,使盐水淹没菜,盖好泡菜坛盖,用水密封,最后置于 30 ℃ 恒温培养箱内发酵。人工接种结合自然发酵:按上述方法装坛同时接入植物乳杆菌(1 ml 活菌数  $\geq 10^8$  个),接种量为 5% (质量比),其他操作同自然发酵。2 种方法各重复 3 次。用 GB/T5009.33-2010 分光光度计法,每隔 12 h 测定酸甘蓝中亚硝酸盐含量。

**1.4.2 不同人工接种结合自然发酵条件对酸甘蓝亚硝酸盐含量的影响试验** 在加盐量 2%、发酵温度 30 ℃ 条件下,分别接入 1%、5%、10% (质量比) 植物乳杆菌制备酸甘蓝,重复 3 次,每隔 12 h 测定酸甘蓝中亚硝酸盐含量;在接种量 5%、发酵温度 30 ℃ 条件下,分别加入 1%、2%、4% (质量比) 的食盐制备酸甘蓝,重复 3 次,每隔 12 h 测定酸甘蓝中亚硝酸盐含量;在加盐量 2%、接种量 5% 条件下,分别在 10 ℃、20 ℃、30 ℃ 发酵温度下制备酸甘蓝,重复 3 次,每隔 12 h 测定酸甘蓝中亚硝酸盐含量。

**1.4.3 *D*-异抗坏血酸钠、柠檬酸对酸甘蓝亚硝酸盐含量的影响试验** 对照组:在加盐量 2%、接种量 5%、20 ℃ 的发酵条件下腌制甘蓝;处理 I 组:发酵条件同对照组,在腌制时添加 0.38 mg/kg *D*-异抗坏血酸钠;处理 II 组:发酵条件同对照组,在腌制时添加 0.38 mg/kg *D*-异抗坏血酸钠和 0.63 mg/kg 柠檬酸辅助剂。重复 3 次,每隔 12 h 测定酸甘蓝中亚硝酸盐含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 甘蓝自然发酵、人工接种结合自然发酵过程中亚硝酸盐含量的变化规律

在自然发酵、人工接种结合自然发酵过程中甘蓝中亚硝酸盐含量随着发酵时间的延长先上升后下降(图 1)。在自然发酵条件下,亚硝酸盐含量在发酵 12 h 时最高(56.68 mg/kg),出现亚硝峰,亚硝酸盐含量超过国家卫生标准( $\leq 20$  mg/kg);当发酵 12 h 后,亚硝酸盐含量开始急剧下降,直至发酵至 24 h

后呈现平缓下降趋势;发酵到96 h,亚硝酸盐含量在4.59 mg/kg以下。而在人工接种结合自然发酵整个过程中,酸甘蓝中亚硝酸盐含量均未超出国家卫生标准。人工接种结合自然发酵能使乳酸菌在发酵一开始就占优势,从而抑制硝酸还原菌的生长,同时乳酸菌的大量繁殖产生大量乳酸,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。说明人工接种结合自然发酵比自然发酵能较好地抑制亚硝酸盐的生成。

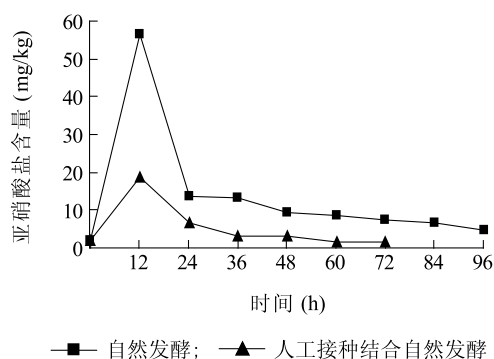


图1 甘蓝自然发酵和人工接种结合自然发酵过程中亚硝酸盐含量的变化

Fig. 1 Variation of nitrite concentration during cabbage spontaneous fermentation and natural fermentation combining artificial inoculation

## 2.2 不同接种量下甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的变化规律

分别测定接种1%、5%、10%乳酸菌发酵条件下酸甘蓝中亚硝酸盐含量,结果如图2所示。从图2中可以看出,在接种量为1%、5%、10%的3种发酵条件下,酸甘蓝中亚硝酸盐含量接近,变化规律相似。整个发酵过程中酸甘蓝中亚硝酸盐含量在发酵12 h时出现最大值,随后迅速降低且变化趋势平缓,至发酵60 h时,亚硝酸盐含量低于鲜甘蓝中含量。

## 2.3 不同加盐量下甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的变化规律

分别测定添加菜质量的1%、2%、4%食盐发酵条件下酸甘蓝中亚硝酸盐含量,结果如图3所示。从图3中可以看出,在加盐1%、2%、4%发酵条件下,甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量变化趋势相似。发酵12 h时,亚硝酸盐含量最高,然后迅速降低;发

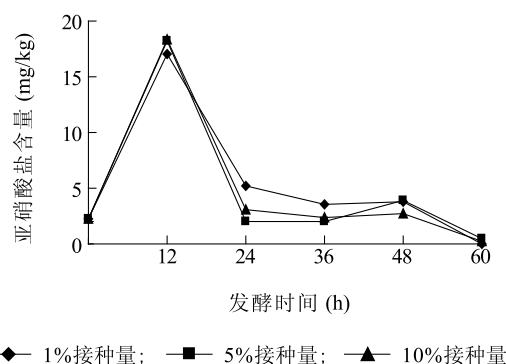


图2 不同接种量下甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的变化

Fig. 2 Variation of nitrite concentration during cabbage fermentation inoculated with different lactobacillus amounts

酵24 h后,亚硝酸盐含量逐渐减少,变化平缓。在整个发酵过程中亚硝酸盐含量都低于国家卫生标准。加盐1%条件下,发酵12 h时亚硝酸盐峰值最小,发酵72 h时亚硝酸盐含量最低。由此可见,在腌制过程中加盐量影响酸甘蓝中亚硝酸盐含量,低盐发酵酸甘蓝中亚硝酸盐峰值较低、含量较少。

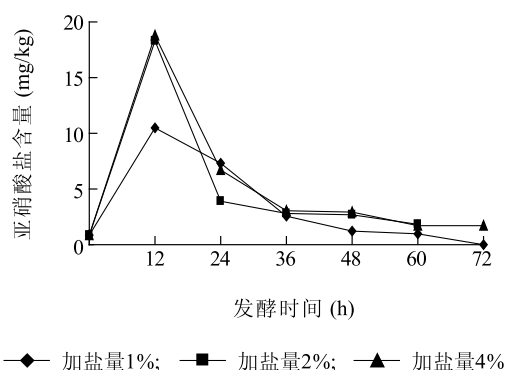


图3 不同加盐量下甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的变化

Fig. 3 Variation of nitrite concentration during cabbage fermentation added with different concentrations of salt

## 2.4 不同发酵温度下甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的变化规律

分别测定10℃、20℃、30℃发酵温度下酸甘蓝中亚硝酸盐的含量,结果如图4所示。从图4中可以看出,在20℃、30℃发酵的整个过程中,酸甘蓝中亚硝酸盐含量都在国家卫生标准20 mg/kg以下;当发酵12 h时,酸甘蓝中亚硝酸盐含量达到最高

值,但 20 ℃ 发酵条件下亚硝酸盐含量要比在 30 ℃ 下低;发酵 12 h 后,酸甘蓝中亚硝酸盐含量迅速下降,发酵 24 h 后降低趋势平缓。10 ℃ 发酵条件下,在发酵至 48 h 时才出现亚硝峰,随后亚硝酸盐含量逐渐减少,直至发酵 144 h 后亚硝酸盐含量才达到 20 mg/kg 以下。由此可见,发酵温度较高时,亚硝峰出现早,峰值低;反之,发酵温度较低时,亚硝峰出现晚,峰值高。

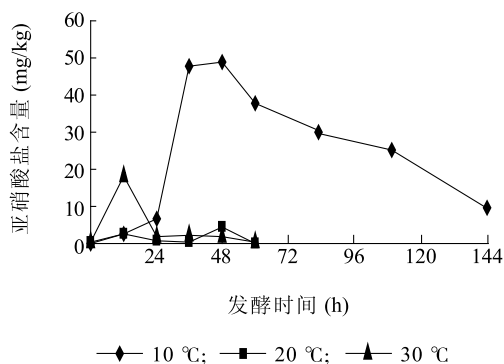
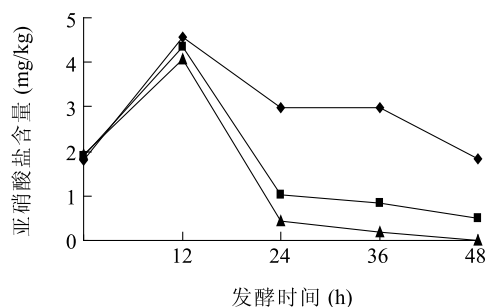


图 4 不同发酵温度下甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的变化

Fig. 4 Variation of nitrite concentration during cabbage fermentation at different temperatures

## 2.5 抗氧化剂对酸甘蓝发酵过程中亚硝酸盐生成的抑制作用

赵甲元等<sup>[5]</sup>认为除了控制发酵条件、采用纯种发酵外,添加抗氧化剂也可以消减发酵蔬菜中的亚硝酸盐。从图 5 中可以看出,3 组处理样品都在发酵 12 h 出现亚硝峰,处理 II 组(添加 0.38 mg/kg *D*-异抗坏血酸钠和 0.63 mg/kg 柠檬酸辅助剂)峰值最小,其次是处理 I 组(添加 0.38 mg/kg *D*-异抗坏血酸钠);在发酵 24 h 时,处理 I 组、II 组亚硝酸盐含量明显降低到较低水平;发酵 48 h 时,处理 II 组亚硝酸盐含量最低,其次是处理 I 组。添加异抗坏血酸钠对降低亚硝酸盐含量的效果较好,亚硝酸盐含量降低速度快,柠檬酸对 *D*-异抗坏血酸钠具有协同效应。添加 *D*-异抗坏血酸钠之所以能降低亚硝酸盐含量,一方面是由于酸菜在发酵过程中产生的乳酸等有机酸与 *D*-异抗坏血酸钠反应生成抗坏血酸使亚硝酸盐分解而减少,另一方面是由于还原菌的繁殖和所产生酶的氧化还原作用受到 *D*-异抗坏血酸钠抑制以及 *D*-异抗坏血酸钠、柠檬酸的抗氧化作用影响<sup>[13-14]</sup>。



—◆— 对照组; —■— I 组(添加 0.38 mg/kg *D*-异抗坏血酸钠);  
—▲— II 组(添加 0.38 mg/kg *D*-异抗坏血酸钠和 0.63 mg/kg 柠檬酸)

图 5 *D*-异抗坏血酸钠、柠檬酸对甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量的影响

Fig. 5 The effect of *D*-sodium erythorbate and citric acid on nitrite concentration during cabbage fermentation

## 3 讨论

甘蓝在不同的发酵方式和发酵条件下发酵,亚硝酸盐含量的变化都是先上升达到亚硝峰,再开始下降。与自然发酵法相比,人工接种结合自然发酵方法腌制酸甘蓝过程中亚硝酸盐含量峰值低,降低速度快,含量少。人工接种结合自然发酵法整个发酵过程中亚硝酸盐含量都在国家卫生标准(20 mg/kg)以下,此种发酵方法可以抑制亚硝酸盐的生成,提高食品安全性。

在人工接种结合自然发酵过程中,加盐量、接种量、发酵温度等发酵条件影响甘蓝发酵过程中亚硝酸盐含量,其中发酵温度对酸甘蓝中亚硝酸盐含量的影响最大,其次是盐浓度的影响,接种量的影响最小。用相对较低的食盐添加量腌制时亚硝酸盐峰值低,最终产品亚硝酸盐含量低;采用大于 1% 的乳酸菌接种量可以很好地降低亚硝酸盐含量,但增大接种量对其抑制效果不显著;发酵温度较高条件下亚硝峰出现早且消失快,20 ℃ 发酵时亚硝峰值较小,发酵温度较低(10 ℃)时亚硝峰出峰晚,峰值大,高峰持续时间长。

腌制酸甘蓝时添加 *D*-异抗坏血酸钠可以快速降低亚硝峰,降低效果显著。柠檬酸作为辅助剂,有助于酸甘蓝中亚硝酸盐含量的降低。

## 参考文献:

- [1] 纪凤娣. 蔬菜发酵过程中微生物变化和亚硝酸盐形成降解规



- 律研究[D]. 北京:中国农业大学,2007.
- [2] 钱志伟,郭 森. 泡菜腌制过程中总酸、V<sub>C</sub> 和亚硝酸盐含量的动态观察[J]. 江苏调味副食品,2000(1):16-18.
- [3] PHILLIPS W E J. Naturally occurring nitrate and nitrite in foods in relation to infant ethaemoglobinaemia[J]. Food and Cosmetics Toxicology,1971,9(2):219-228.
- [4] JON R K, JOHN M D. Gastric cancer epidemiology and risk factors[J]. Journal of Clinical Epidemiology, 2003,56(1):1-9.
- [5] 赵甲元,贾冬英,姚 开,等. 发酵蔬菜中亚硝酸盐的消减方法[J]. 中国调味品,2009(12):36-39.
- [6] 孟良玉,兰桃芳,何余堂. 酸菜中亚硝酸盐含量变化规律及降低措施的研究[J]. 中国酿造,2005(11):9-10.
- [7] 刘 岩,孙 建. 酸菜中亚硝酸盐的快速减少方法研究[J]. 食品工业科技,2005(10):57-61.
- [8] 张少颖. 不同处理方法对泡菜发酵过程中亚硝酸盐含量的影响[J]. 中国食品学报,2011(2):133-138.
- [9] 赵秋艳,宋连军,张平安. V<sub>C</sub> 与茶多酚对自然发酵泡菜中亚硝酸盐含量的影响[J]. 安徽农业科学,2010,38(2):900-901.
- [10] 吴 晖,刘冬梅,余以刚,等. 泡菜中亚硝酸盐的研究进展[J]. 现代食品科技,2007,23(7):63-66.
- [11] 陈有容,杨凤琼. 降低腌制蔬菜亚硝酸盐含量方法的研究进展[J]. 上海水产大学学报,2004,13(1):67-71.
- [12] WIANDER B, RYHNEN E L. Laboratory and large-scale fermentation of white cabbage into sauerkraut and sauerkraut juice by using starters in combination with mineral salt with a low NaCl content[J]. Eur Food Res Technol, 2005,220:191-195.
- [13] 黄 海,吴天瑞,黄育英. D-异抗坏血酸钠抑制酸菜腌制中亚硝酸盐产生研究[J]. 中国食品添加剂,2008(6):105-107.
- [14] 朱恩俊,卜 斐,解晓敏,等. 降低腌制金花菜亚硝酸盐含量的研究[J]. 食品工业科技,2012(13):107-110.

(责任编辑:张震林)