

大葱成分去除刀鱼中亚硝酸盐的研究

汪莹, 马占玲*, 张静, 励建荣*

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁省食品安全重点实验室, 锦州 121013)

摘要: **目的** 提取辛香材料大葱中的有效成分, 研究有效成分对亚硝酸盐的去除效果。 **方法** 采用盐酸萘乙二胺分光光度法测定大葱不同成分提取液在同等条件下对刀鱼中亚硝酸盐的清除率。 **结果** 大葱中各成分的提取率分别为多糖(0.48%)、维生素 C(0.75%)、黄酮(0.38%)、多酚(3.019%)、有机硫化物(1.15%)。大葱中有效成分去除刀鱼中亚硝酸盐的清除率依次为有机硫化物(80.04%)>黄酮(72.90%)>维生素 C(32.13%)>多酚(24.90%)>多糖(6.62%)。各成分对亚硝酸盐的清除率 IC₅₀ 值分别为有机硫化物(58.69 μg)<维生素 C(68.59 μg)<黄酮(155.62 μg)<多酚(200.80 μg)<多糖(755 μg)。 **结论** 有机硫化物、维生素 C 可作为亚硝酸盐的清除成分, 为进一步开发亚硝酸盐去除剂提供理论依据。

关键词: 大葱; 亚硝酸盐; 刀鱼

Removal of nitrite in the saury by compositions of scallion

WANG Ying, MA Zhan-Ling*, ZHANG Jing, LI Jian-Rong*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, Jinzhou 121013, China)

ABSTRACT: Objective To extract the effective components of the spice materials scallion, and research the nitrite removal effect of active ingredients. **Methods** The elimination rates of the different components from the scallion extracts under the same conditions of saury clearance rate of nitrite were determined by N-(1-naphthal-) ethylenediamine dihydrochloric spectrophotometry. **Results** Extraction rates of effective components from scallion were polysaccharide (0.48%), vitamin C (0.75%), flavone(0.38%), polyphenols (3.019%), and organic sulfide (1.15%), respectively. The nitrite removal rates of effective components in scallion were organic sulfide (80.04%)>flavone(72.90%)>vitamin C(32.13%)>polyphenol (24.90%)>polysaccharide (6.62%). The nitrite clearance IC₅₀ value were organic sulfide (58.69 μg) <vitamin C (68.59 μg)<flavonoids (155.62 μg)<polyphenols (200.80 μg)<polysaccharide (755 μg), respectively. **Conclusion** Organic sulfide and vitamin C could be used as the components to remove nitrite, which provided a theoretical basis for the further development of nitrite removal agents.

KEY WORDS: scallion; nitrite; saury

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题(2012BAD291306)、辽宁省食品安全重点实验室开放课题(LNSAKF2011024)

Fund: Supported by the National Key Technologies R&D Program of China during the 12th Five-Year Plan Period (2012BAD291306) and the Food Safety Key Laboratory of Liaoning Province Research Fund (LNSAKF2011024)

*通讯作者: 马占玲, 教授, 主要研究方向为食品及精细化学品检验。E-mail: 13898355801@sina.com

励建荣, 教授, 主要研究方向为水产品贮藏加工、食品安全。E-mail: lij6491@163.com

*Corresponding author: MA Zhan-Ling, Professor, Food Science Research Institute of Bohai University, No.19, Keji Road, Songshan District, Jinzhou 121013, China. E-mail: 13898355801@sina.com

LI Jian-Rong, Professor, Food Science Research Institute of Bohai University, No.19, Keji Road, Songshan District, Jinzhou 121013, China. E-mail: lij6491@163.com

1 引言

刀鱼是人们较多食用的海产品中的一种,经常腌渍后食用,深受大众喜爱。而在腌渍的食品中往往亚硝酸盐含量较多。亚硝酸盐因具有较强的致突变和致癌性而备受关注。目前清除食品中亚硝酸盐的相关研究较多。山楂、洋葱、萝卜等果蔬为清除剂的研究,都取得了较好的效果,但研究方法上未证明何种成分起到真正的清除作用^[1-3]。大量动物实验证实人类食物中的许多天然成分如 Vc、还原糖、茶多酚和有机硫化物等都具有清除亚硝酸根、阻断亚硝胺合成的作用,从而起到预防癌症发生的效果^[4]。果蔬对亚硝酸盐的消除能力取决于果蔬中还原性食品成分的种类、含量及其氧化还原特性^[5]。

大葱是百合科多年生草本植物,对亚硝酸盐有一定的清除作用^[6],其鳞茎葱白部分含辛辣味挥发油,其主要成分有蒜辣素、烯丙基二硫化物、二烯丙基二硫化物等^[7]。其味辛,性微温,具有发表通阳,有解毒调味、发汗抑菌和舒张血管的作用。大葱中含有一种叫做蒜素的挥发油,采用毛细管气相色谱-质谱法定性鉴别该挥发油,其中的 20 种化学成分含有有机硫化物^[8]。大葱中维生素 C、多酚、黄酮类化合物一方面是酶促褐变的反应底物之一,与新鲜果蔬及其产品的外观、风味品质密切相关;同时还具有抗感染、抗突变、抗凝血、防止冠心病、预防癌症等医药价值^[9]。本实验探讨大葱中的有效成分对亚硝酸盐的清除效果,为进一步开发亚硝酸盐去除剂提供理论依据。

2 材料与方 法

2.1 材料与仪器

大葱、刀鱼购于锦州渤海大学西门市场。

亚硝酸钠(分析纯,天津市虔诚伟业科技发展有限公司);对氨基苯磺酸、硼砂、亚铁氰化钾、乙酸乙酯、丙酮(分析纯,天津市光复科技发展有限公司);葡萄糖、福林酚试剂、钼酸铵、硝酸铋、硝酸汞(分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司);草酸(分析纯,锦州古城化学试剂厂);乙酸锌(分析纯,天津市北方天医化学试剂厂);没食子酸、芦丁、无水乙醚、抗坏血酸、无水乙醇、盐酸萘乙二胺、环己烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠、

三氯乙酸、碳酸钠、硝酸铝(分析纯,天津市盛森精细化工有限公司)。

UA-1801 紫外-可见分光光度计(北京瑞丽分析仪器有限公司);多功能组织搅碎机(杭州永和电器有限公司);8000 型离心沉淀器(长沙市科伟仪器厂);DK-800 电热恒温水箱(上海精宏实验仪器设备有限公司);PL303 电子天平(中国梅特勒-托利多仪器有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 大葱中各成分的提取

大葱中多糖、维生素 C、黄酮、多酚的提取、有机硫化物的提取参照各文献所述方法^[10-14]。

2.2.2 大葱中各成分的定量

葡萄糖标准曲线的绘制采用苯酚—硫酸法^[15];抗坏血酸标准曲线的绘制采用磷钼蓝比色法^[16];黄酮的定量以芦丁为标准物质参照文献绘制标准曲线^[17];多酚的定量以没食子酸为标准物质,参照文献绘制标准曲线^[18];有机硫化物的定量采用滴定法^[19]。

2.3 亚硝酸盐清除率的测定

准确量取亚硝酸钠标准使用液(5 μg/mL)6 份各 2 mL,分别置于 25 mL 容量瓶中,其中 5 份分别加入大葱中提取出来的多糖、维生素 C、黄酮、多酚、有机硫化物的提取物 10 mL,浸泡 10 min,另一份做空白对照。然后 6 份样品均依次加入 0.4%对氨基苯磺酸 2 mL,摇匀,静置 5 min,再依次加入 0.2%盐酸萘乙二胺 1 mL,分别用蒸馏水定容至刻度,摇匀,静置 15 min,用 1 cm 比色皿,以水做空白管调节零点,于波长 538 nm 处测吸光度,并按下式计算亚硝酸盐的清除率^[20]。

$$\text{清除率}(\%) = \frac{(A_2 - A_1)}{A_1} \times 100\%$$

式中: A_1 为加入提取成分测得值; A_2 为未加入提取成分测得值。

2.4 刀鱼中亚硝酸盐清除率的测定

亚硝酸盐含量采用国标盐酸萘乙二胺法进行测定^[11]。

取 6 份刀鱼样品各 20 g,分别加入 100 μg 的维生素 C、多糖、黄酮、多酚、有机硫化物的葱白的提取液,浸泡 10 min,按国标法处理刀鱼样品,测其吸光度,计算葱白中各成分对刀鱼中亚硝酸盐的清除率。

3 结果与分析

3.1 葱白中各成分的定量

维生素 C、多糖、黄酮、多酚都采用紫外分光光度法进行定量, 绘制标准曲线如下, 有机硫化物用硫氰酸钾进行滴定定量。

表 1 葱白中维生素 C、多糖、黄酮、多酚的定量标准曲线

Table 1 The standard curves of Vc, polysaccharide, flavone and polyphenol in scallion

测定项目	回归方程	相关系数
维生素 C	Y=0.0009X-0.0443	r=0.9972
多糖	Y=27.537X-0.0413	r=0.9992
黄酮	Y=14.965X+0.0519	r=0.9994
多酚	Y=31.633X-0.0075	r=0.9981

$$\text{有机硫化物的含量(g/mL)} = \frac{(2C_1V_1 - C_2V_2) \times 0.02704 \times V_0}{W \times V}$$

式中, C_1 为硝酸汞标准溶液的摩尔浓度(mol/L); V_1 为硝酸汞标准溶液的用量(mL); C_2 为硫氰化钾标准溶液的摩尔浓度(mol/L); V_2 为硫氰化钾标准溶液的消耗量(mL); V_0 为提取液的总体积(mL); V 为测定时所取提取液的体积(mL); W 为样品用量(mL); 0.02704 为 0.05 mol/L 硝酸汞标准溶液相当的有机硫化物的质量(g)。

3.2 葱白中 5 种成分的提取率

从表 2 可以看出大葱葱白中有机硫化物含量最高, 10 g 葱白可含 6.07 mg 的有机硫化物, 其次是维生素 C, 含量仅次于有机硫化物, 为 5.53 mg, 多酚在大葱中的含量不高, 为 3.02 mg/g。

表 2 葱白中维生素 C、多糖、黄酮、多酚、有机硫化物的提取率

Table 2 The gain rate of Vc, polysaccharide, flavone, polyphenol, organic sulfide in scallion

成分	维生素 C	多糖	黄酮	多酚	有机硫化物
成分含量(mg)	5.53	4.85	3.8	3.02	6.07
提取率%	0.75	0.48	0.38	3.02	1.15

3.3 提取 1 种成分时其他成分的干扰

图 1 显示各成分在提取时其他几种成分间的干扰很小, 有的几乎不含其他四种成分, 只有多糖在提取时采用水提法, 其他 4 种干扰成分含量较多。该部分实验证明在采用单一成分去除刀鱼中亚硝酸盐时, 无其他成分的影响。

3.4 5 种成分对亚硝酸盐标准溶液的清除率

由图 2 中数据可以得出 5 种成分用量相同时对亚硝酸盐的清除率各不相同, 维生素 C 的用量从 0.05~3.0 mg 时对亚硝酸盐的清除率为 30.56%~100%。多糖的用量从 0.05~3.0 mg 时对亚硝酸盐的清除率为 20.41%~69.92%, 以后随多糖的用量增加, 清除率不再变化。黄酮用量在 0.05~0.5 mg 对亚硝酸盐的清除率为 41.31%~88.06%, 当用量达到 1.0 mg 时可完全清除。多酚对亚硝酸盐的清除作用不大, 用量在 0.05~5 mg, 清除率从 28.29%增长到 49.84%, 且后期的清除率变化不大, 基本在用量 1.0 mg 时趋于稳定。有机硫化物对亚硝酸盐的清除率最高, 用量在 50 μg 对亚硝酸盐的清除率就可以达到 50.12%, 用量在 0.5 mg 对亚硝酸盐的清除率就可以达到 100%。

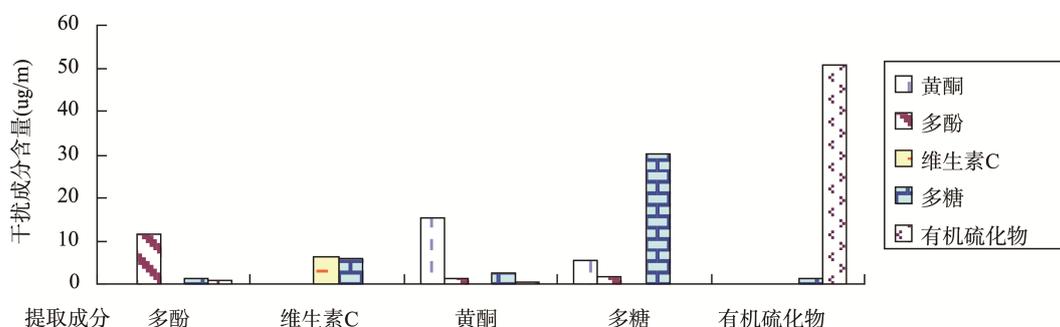


图 1 各成分间含量的交叉

Fig. 1 Cross of various components content

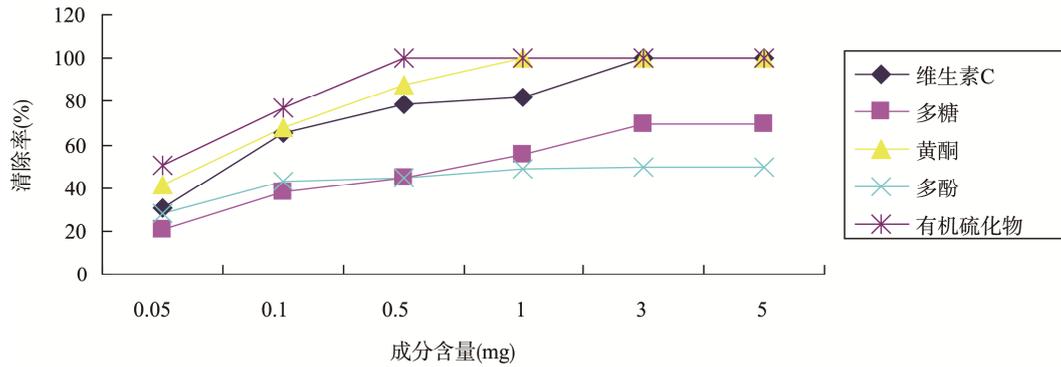


图2 葱白中5种成分对亚硝酸钠标准溶液的清除率

Fig 2 Removal rate of five kinds of scallion extract on nitrite

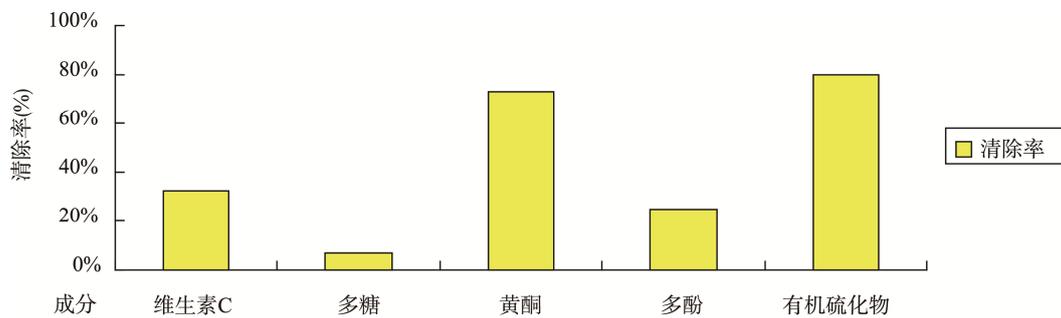


图3 100 μg 维生素C、多糖、黄酮、多酚、有机硫化物对刀鱼中亚硝酸的清除率

Fig 3 Removal rate of five kinds compositions of scallion extract on nitrite in saury (100 μg)

3.5 5种成分对刀鱼中亚硝酸盐的清除率

图3显示大葱葱白中5种成分对刀鱼中的亚硝酸盐都有一定的清除作用,当5种成分用量相同时,有机硫化物对刀鱼中亚硝酸盐的清除率最高,为80.04%,其次是黄酮,清除率可达72.90%,多糖的清除作用最低,清除率为6.62%。

3.6 5种成分的 IC_{50}

由表3中数据进一步得出5种成分对刀鱼中亚硝酸盐的清除率达到50%时各自所使用的量,即 IC_{50} 。

表3 5种成分的 IC_{50} Table 3 The IC_{50} of five kind compositions of the scallion

成分	多糖	维生素C	黄酮	多酚	有机硫化物
$IC_{50}(\mu g)$	755	68.59	155.62	200.8	58.69

由此进一步得出有机硫化物对亚硝酸盐的清除效果最佳。已有相关资料报道大蒜、大葱、韭菜等辛香材料中的巯基化合物能够与食品中的亚硝酸盐反应,可以有效去除食品中的亚硝酸盐^[17]。

4 结论

研究表明大葱葱白中含有一定量的多糖、维生素C、黄酮、多酚、有机硫化物,其中含量最高的为有机硫化物,其含量可达0.607 mg/g,其次是维生素C,含量为5.53 mg/g。葱白中5种成分对刀鱼中亚硝酸盐都有一定的去除作用,其中主要起去除作用的成分为有机硫化物,当5种成分用量均为100 μg时,有机硫化物对刀鱼中亚硝酸盐的清除率最大,清除率可达80.04%,所以在探讨其他物质对亚硝酸盐的清除时,我们可采取提取其中的有机硫化物来对其进行亚硝酸盐的清除。

参考文献

- [1] 赵二芳,王小妮,张海容. 山楂清除亚硝酸盐及阻断亚硝胺合成的研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(10): 29-31.
Zhao EL, Wang XN, Zhang HR. How to remove nitrite and blocking nitrosamine synthesis research [J]. Food Ferment Ind, 2006, 32(10): 29-31.
- [2] 刘世民. 洋葱对亚硝酸盐清除作用研究[J]. 食品工业科技,

- 2004, 25(2): 18–20.
- Liu SM. Onion to nitrite scavenging effect research [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2004, 25(2): 18–20.
- [3] 王长祥, 毕海燕. 萝卜对亚硝酸盐清除作用的研究[J]. *食品科学*, 2001, 22(5): 76–78.
- Wang CX, Bi HY. Radish on the research of the nitrite scavenging effect [J]. *Food Sci*, 2001, 22(5): 76–78.
- [4] 中国农业科学院蔬菜花卉研究所. 中国蔬菜品种志: 上卷[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2001.
- Chinese Academy of Agricultural Sciences Institute of Vegetable and Flower Crops. *China Vegetable Taneshi: Part one* [M]. Beijing: China agricultural Machinery Press, 2001.
- [5] 方正祥, 张水华, 高建华, 等. 一些果蔬对活性自由基和亚硝酸盐的清除作用[J]. *食品发酵工业*, 1995, (2): 31–35.
- Fang ZX, Zhang SH, Gao JH, *et al.* Some fruits and vegetables to reactive free radicals and nitrite scavenging effect [J]. *Food Ferment Ind*, 1995, (2): 31–35.
- [6] 常丽丽, 任锡玲. 大葱提取物抗胃癌作用的研究[J]. *中国新药与临床杂质*, 2006, 6(1): 1–2.
- Chang LL, Ren XL. Green Chinese onion extract resisting gastric cancer research [J]. *Chin J New Drugs China Remed*, 2006, 6(1): 1–2.
- [7] 郭海忱, 崔兰, 周前翔, 等. 用 GC-MS 测定大葱挥发油中的化学成分[J]. *质谱学报*, 1994, (5): 63–66.
- Guo HC, Cui Lan, Zhou QX, *et al.* Green Chinese onion is measured by GC-MS chemical composition of volatile oil [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 1994, (5): 63–66.
- [8] 赵云斌, 胡樱, 王增珍, 等. 大葱清除亚硝酸盐的实验研究[J]. *食品科学*, 2001, 22(5): 76–78.
- Zhao YB, Hu Ying, Wang ZZ, *et al.* Green Chinese onion to remove nitrite experimental research [J]. *Food Sci*, 2001, 22(5): 76–78.
- [9] 乜兰春, 孙建设, 李明. 酚类物与果蔬品质研究进展[J]. *中国食品学报*, 2003, 3(4): 93–97.
- Nie LC, Sun JS, Li Ming. Phenols content and quality of fruits and vegetables is reviewed [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2003, 3(4): 93–97.
- [10] 马钊, 李景明, 李丽梅, 等. 洋葱多糖工艺提取研究[J]. *食品工业科技*, 2005, 26(5): 98–99.
- Ma Zhao, Li JM, Li LM, *et al.* Onion polysaccharide extraction research process [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2005, 26(5): 98–99.
- [11] 吴广臣. 食品质量检测[M]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- Wu GC. *Food mass detection* [M]. Beijing: China Metrology Press, 2006.
- [12] 许晖, 孙兰萍, 张斌, 等. 花生壳总黄酮乙醇提取工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2007, 28(8): 135–139.
- Xu H, Sun LP, Zhang B, *et al.* Peanut shells flavonoids ethanol extraction technology was studied [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2007, 28(8): 135–139.
- [13] 黄树苹, 谈大明, 徐长城, 等. Folin-Ciocalteu 比色法测定丝瓜中多酚含量的研究[J]. *中国蔬菜*, 2010, (4): 47–52.
- Huang SP, Tan TM, Xu CC, *et al.* Folin Ciocalteu - colorimetric method was developed for the determination of polyphenols content in the sponge gourd [J]. *China Vegetables*, 2010, (4): 47–52.
- [14] 孙锡泉, 李欢, 李丽. 蒜叶不同生长期提取液中有有机硫化物组分含量研究[J]. *浙江农业学报*, 2014, 26(4): 1062–1067.
- Sun XQ, Li H, Li L. Garlic extract of leaves of different growth period of organic sulfide components in research [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2014, 26(4): 1062–1067.
- [15] 张惟杰. 复合多糖生化研究技术[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- Zhang WJ. *Compound polysaccharide biochemical research techniques* [M]. Shanghai: Science Press of Shanghai, 1987.
- [16] 奚长生. 磷钼蓝分光光度法测定维生素 C[J]. *光谱学与光谱分析*, 2001, 21(5): 723–725.
- Xi CS. Phosphorus molybdenum blue spectrophotometric method determination of vitamin C [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2001, 21(5): 723–725.
- [17] Londono-Londono J, De lima VR, Lara O, *et al.* Clean Recovery of antioxidant flavonoid from citrus peel: Optimizing an aqueous ultrasound—assisted extraction method [J]. *Food Chem*, 2010, 119(1): 81–87.
- [18] Pederson GL. Review of the Folin phenol protein quantification method of Lowry, rosebrough, farr and randall [J]. *Anal Biochem*, 1979, 100: 201–220.
- [19] 彭光华, 韩月峰, 马荣池. 大蒜有机硫化物提取条件的优化及其成分的分析[J]. *食品科学*, 2008, 29(7): 226–230.
- Peng GH, Han YF, Ma RC. Garlic organic sulfide optimizing the extract and its components analysis [J]. *Food Sci*, 2008, 29(7): 226–230.
- [20] Ordonez AAL, Gomez JD, Vattuone MA, *et al.* Antioxidant activities of *Sechium edule*(Jacq.)Swartz extracts [J]. *Food Chem*, 2006, 97(3): 452–458.
- [21] 刘近周, 林希蕴, 吴孔叨. 大蒜阻断亚硝酸胺合成机理的研究[J]. *营养学报*, 1986, 4(6): 128–131.

Liu JZ, Lin XY, Wu KD. The research on garlic blocking nitrosamine synthesis [J]. Acta Nutr Sin, 1986, 4(6): 128-131.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



汪莹, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量安全。

E-mail: 13704962537@163.com



马占玲, 教授, 主要研究方向为食品及精细化学品检验。

E-mail: 13898355801@sina.com



励建荣, 教授, 主要研究方向为水产品贮藏加工、食品安全。

E-mail: lijr6491@163.com